

明 細 書

ホスホニウムボレート化合物の製造方法、新規なホスホニウムボレート化合物およびその使用方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ホスホニウムボレート化合物の製造方法、新規なホスホニウムボレート化合物および該化合物の用途に関する。

背景技術

- [0002] アルキル基を有するホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体は、鈴木-宮浦反応などの炭素-炭素結合形成反応、Buchwald-Hartwigアミノ化などの炭素-窒素結合形成反応およびエーテル合成などの炭素-酸素結合形成反応における触媒として極めて重要な化合物である(非特許文献1参照)。例えば、ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(0)などが使用されている。

しかしながら、アルキル基を有するホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体の多くは、非常に高価で、工業的に入手が困難であるという問題がある。また、アルキル基を有するホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体の合成は、原料であるアルキル基を有するホスフィン化合物の多くが空気中で極めて酸化を受け易く発火性を有するため困難であるという問題がある。

- [0003] そこで、単離したアルキル基を有するホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、反応系中でアルキル基を有するホスフィン化合物を遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する方法が採用されている(非特許文献1、3参照)。例えば、反応系中でジ-tert-ブチルメチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどを、酢酸パラジウム(II)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)などとともに使用する方法がある。

しかしながら、アルキル基を有するホスフィン化合物の多くは、空気中で極めて酸化を受け易く発火性を有するため、取り扱いが困難であるという問題がある。

このような空気中で極めて酸化を受け易いという欠点を改善した化合物として、アルキル基を有するホスフィンとホウ素化合物との4級塩である、アルキル基を有するホス

ホニウムテトラフルオロボレートが研究されている。この「アルキル基を有するホスホニウムテトラフルオロボレート」としては下記の化合物を挙げることができる。

- (1) トリエチルホスホニウムテトラフルオロボレート(非特許文献2参照)
- (2) トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボレート(非特許文献4参照)
- (3) ジーtert-ブチルメチルホスホニウムテトラフルオロボレート(非特許文献3参照)
- (4) トリーn-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート(非特許文献5参照)
- (5) トリーtert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート(非特許文献4参照)

これらの化合物は、アルキル基を有するホスフィン化合物とホウフッ化水素酸とから製造される(非特許文献5参照)。

[0004] また、これらの化合物を鈴木-宮浦反応などの炭素-炭素結合形成反応において、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する方法が知られている(非特許文献3, 5参照)。例えば、反応系中でジーtert-ブチルメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、トリーtert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレートなどを、酢酸パラジウム(II)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、ビス(ベンゾニトリル)ジクロロパラジウム(II)などとともに使用する方法がある。

しかしながら、前記化合物(1)〜(5)を製造する際に、原料として用いられるホウフッ化水素酸は、皮膚に接触すると内部にまで浸透腐食する性質を有するため、その取り扱いには注意が必要である。さらに、ホウフッ化水素酸は、酸性であるためステンレス製の製造設備を腐食するとともに、フッ化水素酸が遊離した場合にはガラス製の製造設備を腐食するため、実際の製造場面での使用は問題となる。

[0005] また一方で、アルキル基を有するホスホニウムテトラアリアルボレート化合物が開発されており、そのような化合物としては下記のものが知られている。

- (6) トリエチルホスホニウムテトラフェニルボレート(特許文献1参照)
- (7) トリーn-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート(特許文献1、非特許文献6参照)
- (8) トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート(非特許文献4, 7参照)
- (9) トリーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート(非特許文献4, 7参照)。

このような「アルキル基を有するホスホニウムテトラアリアルボレート化合物」の製造

方法は、非特許文献4, 6, 7に記載されている。具体的には、これら特許文献には、下記(10)～(12)が記載されている。

(10)トリシクロヘキシルホスフィンとホウフッ化水素酸とを反応させ、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボレートを作成し、ソディウムテトラフェニルボレートを反応させるトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率75%)。同様な方法において、出発原料にトリ-tert-ブチルホスフィンを用いた、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率71%)。(非特許文献4参照)。

(11)トリ-tert-ブチルホスフィンと、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールとを反応させ、次にソディウムテトラフェニルボレートを反応させるトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率77%)。同様な方法において出発原料にトリシクロヘキシルホスフィンを用いたトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率77%)。(非特許文献7参照)

(12)ソディウムテトラフェニルボレートの存在下に、トリ-n-ブチルホスフィンと塩酸とを反応させるトリ-n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法(収率53%)。(非特許文献6参照)

このような「アルキル基を有するホスホニウムテトラアリールボレート化合物」としては、前記化合物(6)～(9)の4化合物しか知られておらず、製造方法は(10)～(12)の3方法しか知られていない。

[0006] しかしながら、上記(10)の方法(非特許文献4)では原料にホウフッ化水素酸を使用するため取り扱いの問題、製造設備の腐食の問題があり、工業的製造には適していない。

また、上記(11)の方法(非特許文献7)は、原料に用いる1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールは高価であり、工業的製造には向かず、より安価な製造方法が求められる。

さらに、上記(12)の方法(非特許文献6)では、ソディウムテトラフェニルボレートの存在下に、トリ-n-ブチルホスフィンと塩酸を反応させており、トリ-n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの収率はトリ-n-ブチルホスフィン基準で53%と低い。こ

の原因は明らかではないが、ソディウムテトラフェニルボレートと塩酸との反応物に、トリ-n-ブチルホスフィンが反応する副反応が起きているためと推測される。

[0007] さらに、前記のいずれの文献においても、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、ホスホニウムテトラアリールボレート化合物を、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する用途は報告されていない。

したがって、特殊な反応装置を必要とせず、より簡便な操作で製造でき、取り扱い性に優れた、アルキル基を有するホスフィンの誘導体の開発が望まれている。

特許文献1:特開昭62-149721号公報(第2頁、3頁)

非特許文献1:「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ(Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、2000年、第122巻、第17号、P4020-4028

非特許文献2:STREM社カタログ

非特許文献3:「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ(Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、2002年、第124巻、第46号、P13662-13663

非特許文献4:「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ(Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、1991年、第113巻、第3号、P875-883

非特許文献5:「オーガニック レターズ(Organic Letters)」(アメリカ)、2001年、第3巻、第26号、P4295-4298

非特許文献6:「オルガノメタリクス(Organometallics)」(アメリカ)、1999年、第18巻、第20号、P3981-3990

非特許文献7:「ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイエティ(Journal of American Chemical Society)」(アメリカ)、1997年、第119巻、第16号、P3716-3731

発明の開示

発明が解決しようとする課題

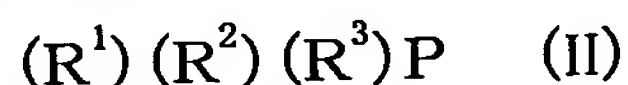
[0008] 本発明は、ホスホニウムボレート化合物を工業的規模で安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造しうる新しい製造方法を提供することを目的とし、さらに取り扱いの容易な新規なホスホニウムボレート化合物を提供することを目的とする。さらに、ホスホニウムボレート化合物の新規な用途として、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、ホスホニウムボレート化合物を、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記した目的を達成するため、本発明者らは鋭意検討した。その結果、ホスフィン(II)と、塩酸または硫酸とを反応させ、次いで、この反応物にテトラアリアルボレート化合物(IV)をさらに反応させると、ホスホニウムボレート化合物を安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造することができることを見出した。

さらに、新規なホスホニウムボレート化合物は、アルキル基を有するホスフィン化合物に比較し極めて酸化を受けにくいことを見出した。また、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、ホスホニウムボレート化合物を、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用することができることを見出した。

[0010] すなわち、本発明の第一の要旨は、
一般式(II)；

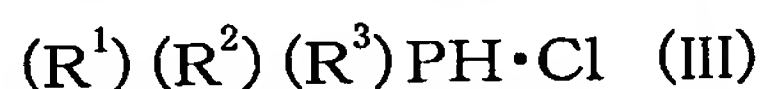


[式中、 R^1 は炭素数1-20の第1級アルキル基、炭素数3-20の第2級アルキル基、炭素数4-20の第3級アルキル基または炭素数3-20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1-20の第1級アルキル基、炭素数3-20の第2級アルキ

ル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表されるホスフィンと、HClとを反応させ、一般式(III)；



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一である。]で表されるホスフィン塩酸塩とし、

次いで、このホスフィン塩酸塩を、一般式(IV)； $M \cdot BAr_4 \quad (IV)$

[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Arは炭素数6～20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式(I)で表されるホスホニウムボレート化合物の製造方法にある。

[0011] 一般式(I)： $(R^1)(R^2)(R^3)PH \cdot BAr_4 \quad (I)$

[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、Arは一般式(IV)と同一である。]

また、本発明の第二の要旨は、

一般式(II)；



[式中、 R^1 は炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表されるホスフィンと、 H_2SO_4 とを反応させ、一般式(V)；



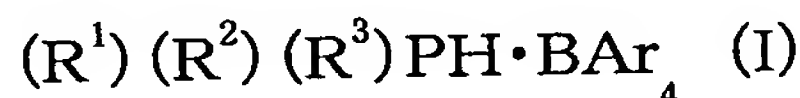
[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、 n は0または1の整数を示す。]で表されるホスフィン硫酸塩とし、

次いで、このホスフィン硫酸塩を、一般式(IV)； $M \cdot BAr_4$ (IV)

[式中、 M はリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、 Ar は炭素数6～20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、前記一般式(I)で表されるホスホニウムボレート化合物を製造することにある。

[0012] また、本発明の第三の要旨は、

一般式(I)；



[式中、 R^1 は炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Arは炭素数6～20のアリール基を示す。

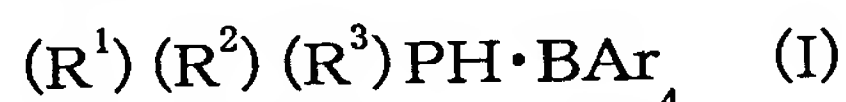
[0013] ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、

R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはない。]

で表される新規なホスホニウムボレート化合物にある。

さらに、本発明の第四の要旨は、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、

一般式(I)；



[式中、 R^1 は炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Arは炭素数6～20のアリール基を示す。]で表されるホスホニウムボレート化合物を、遷移金属、遷移金属の塩、遷移金属の酸化物または遷移金属の錯体とともに使用することにある。

発明の効果

[0014] 本発明の製造方法によれば、安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率でホスホニウムボレート化合物を製造することができる。この本発明の製造方法において、所定のホスフィン塩酸塩あるいはホスフィン硫酸塩と、所定のテトラアリアルボレート化合物とを反応させることで安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で新規なホスホニウムボレート化合物を製造することができ、さらに新規なホスホニウムボレート化合物を提供することができる。ホスホニウムボレート化合物は、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明に係るホスホニウムボレート化合物の製造方法、新規なホスホニウムボレート化合物および該化合物の用途について詳細に説明する。

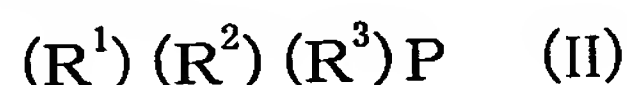
〔ホスホニウムボレート化合物の製造方法〕

本発明に係るホスホニウムボレート化合物の製造方法を、第1の製造方法、第2の製造方法により説明する。

＜第1の製造方法＞

本発明に係るホスホニウムボレート化合物の第1の製造方法は、

一般式(II)；

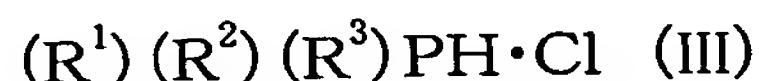


[式中、 R^1 は炭素数1-20の第1級アルキル基、炭素数3-20の第2級アルキル基、炭素数4-20の第3級アルキル基または炭素数3-20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1-20の第1級アルキル基、炭素数3-20の第2級アルキル基、炭素数4-20の第3級アルキル基、炭素数3-20のシクロアルキル基、炭素数7-20のアラルキル基、または炭素数3-20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1-20の第1級アルキル基、炭素数3-20の第2級アルキル基、炭素数4-20の第3級アルキル基、炭素数3-20のシクロアルキル基、炭素

数6〜30のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基、炭素数2〜20のアルケニル基、炭素数2〜20のアルキニル基または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表されるホスフィンと、HClとを反応させ、一般式(III)；



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一である。]で表されるホスフィン塩酸塩とし、

次いで、このホスフィン塩酸塩を、一般式(IV)；



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Arは炭素数6〜20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式(I)で表されるホスホニウムボレート化合物の製造方法である。

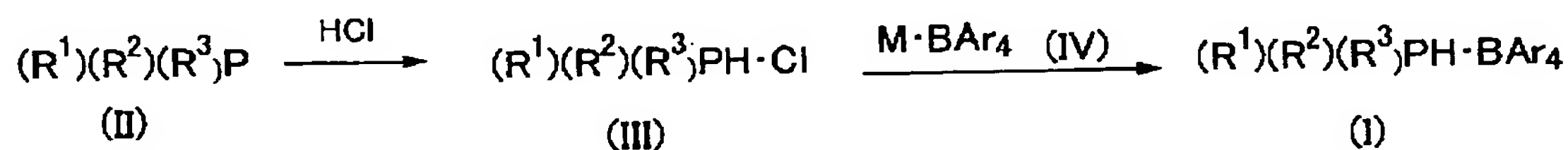
[0016] 一般式(I)： $(R^1)(R^2)(R^3)PH \cdot BAr_4 \quad (I)$

[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、Arは一般式(IV)と同一である。]

このようなホスホニウムボレート化合物(I)の第1の製造方法は、具体的には下記反応式に示すように、

ホスフィン(II)と、HClとを反応させ、ホスフィン塩酸塩(III)を生成する第1工程と、次に、化合物(III)と、テトラアリールボレート化合物(IV)とを反応させ、ホスホニウムボレート化合物(I)を製造する第2工程とからなる。

[0017] [化1]



[0018] このような第1の製造方法により、ホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で得ることができる。このような効果が得られる原因は明らかではないが、化合物(II)と、HClと、化合物(IV)とを同時に添加した場合に起こる副反応が実質的に起こらないためと

推測される。

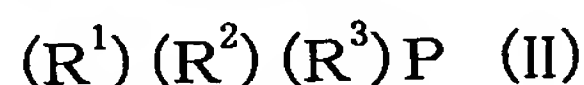
以下、本発明のホスホニウムボレート化合物(I)の第1の製造方法を、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法である「実施態様1」、新規なホスホニウムボレート化合物の製造方法である「実施態様2」により説明する。

(実施態様1)

[第1工程]

第1工程では、所定の条件下で、トリアルキルホスフィン(II)とHClとを反応させる。まず、これら各成分について説明する。

[0019] 本発明の製造方法において、製造原料として用いられるトリアルキルホスフィン(II)は、一般式(II)；



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はエチル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、各々同一である。]で表わされる。トリアルキルホスフィン(II)としては、具体的には、トリエチルホスフィン、トリ- n -ブチルホスフィン、トリ- $tert$ -ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンが挙げられる。

本発明において用いられる一般式(II)のトリアルキルホスフィン(II)は公知の方法、もしくは公知の方法に準じた方法で製造される。

そのような製造方法としては、例えば、ホスフィナスハライドとオルガノグリニャール試薬との反応、ホスフィナスハライドとオルガノリチウム試薬との反応、ホスフィンとオレフィンとの反応などが挙げられる。ただし、これらの方法に限定されるものではない。また、トリアルキルホスフィン(II)は精製したものを使用してもよく、上記した反応で合成した後、精製することなく使用してもよい。

[0020] このようなトリアルキルホスフィン(II)は、溶媒に希釈せずそのまま用いてもよく、あるいは溶媒に希釈して用いてもよい。なお、ここでいう希釈溶媒は、精製されていないトリアルキルホスフィン(II)に含有されている溶媒を含むものである。また、この精製されていないトリアルキルホスフィン(II)を溶媒でさらに希釈してもよい。

この溶媒としては、反応基質を溶解し、かつ反応基質に不活性であれば特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、オクタノールなどのアルコール系溶媒；ヘキ

サン、ヘプタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；クロロホルム、テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。本発明においては、これらから選ばれる1種または2種以上を混合して使用することができる。

- [0021] 本発明の製造方法において用いられるHClとしては、塩酸または塩化水素ガスが用いられる。塩酸のHCl濃度は特に限定されないが、0.1重量%～37重量%の濃度、好ましくは10重量%～37重量%の濃度であることが望ましい。

このような原料を用いた第1工程は、具体的には、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスで置換した反応容器内において行う。用いられる原料の添加順序は、特に限定されず、例えば、トリアルキルホスフィン(II)にHClを添加してもよく、またHClにトリアルキルホスフィン(II)を添加して反応させることもできる。また、HClが塩酸として供給される場合、その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。塩化水素ガスの場合は、トリアルキルホスフィン(II)に吹き込むことが容易である。

- [0022] また、第1工程においては、HClの必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、トリアルキルホスフィン(II)の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

HClの使用量は、トリアルキルホスフィン(II)の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対してHClが0.5モル～5モル、好ましくは0.8モル～1.6モルの割合となるように使用するのが望ましい。HClの使用量がこの範囲であると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高収率で製造することができる。

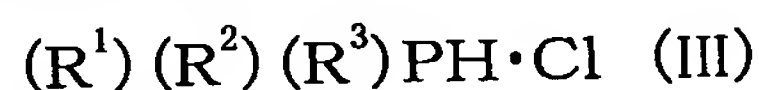
また、HClの反応は、溶液を-20℃～150℃、好ましくは0℃～80℃とし、その温度で24時間以内、好ましくは30分～5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高収率で製造することができる。

- [0023] 第1工程における反応の終了は、例えば、未反応のトリアルキルホスフィン(II)の存在の有無を確認することにより行われる。具体的には、有機層をガスクロマトグラフィ

一などにより分析し、有機層中のトリアルキルホスフィン(II)の有無を確認する。分析の結果、残存するトリアルキルホスフィン(II)が実質的に確認されなかったときには反応を終了させる。一方、有機層にトリアルキルホスフィン(II)の存在が確認されたときには、さらに反応を継続することが好ましい。

こうして得られる反応溶液は、使用溶媒により、後述するトリアルキルホスフィン塩酸塩(III)の結晶が存在する場合、均一な溶液になる場合、懸濁液になる場合、水層と有機層の2層系になる場合などがある。水層と有機層の2層系になる場合は、分液処理を行い、その他の場合には、必要に応じて水、トルエン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどを添加して分液処理を行う。分液処理後、得られた水層を、必要に応じてトルエン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどで洗浄してもよい。

[0024] このような第1工程の反応により、得られた水層には、
一般式(III)；

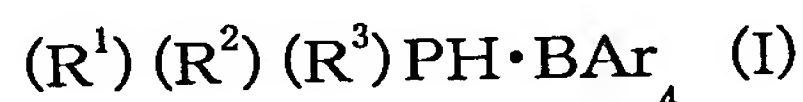


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一般式(II)と同一である。]で表わされるトリアルキルホスフィン塩酸塩が反応中間体として溶解していると推定される。

このトリアルキルホスフィン塩酸塩(III)の生成は、例えば、核磁気共鳴スペクトル(1H -NMR)などにより確認できる。

[第2工程]

次に、上述の第1工程で得られた反応中間体であるトリアルキルホスフィン塩酸塩(III)を、所定の条件下でテトラフェニルボレート化合物(IV)と反応させ、一般式(I)；



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はエチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、各々同一である。Arはフェニル基を示す。]で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを製造する。

[0025] 第2工程において用いられるテトラフェニルボレート化合物(IV)は、一般式(IV)；



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Arはフェニル基を示す。]で表わされる。

式(IV)中のMが、マグネシウムハライドあるいはカルシウムハライドである場合、具体的には、マグネシウムフルオライド、マグネシウムクロライド、マグネシウムブロマイド、マグネシウムアイオダイド、カルシウムフルオライド、カルシウムクロライド、カルシウムブロマイド、カルシウムアイオダイドなどが挙げられる。

このような一般式(IV)で表されるテトラフェニルボレート化合物は、具体的には、リチウムテトラフェニルボレート、ナトリウムテトラフェニルボレート、ポタジウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルボレートマグネシウムフルオライド、テトラフェニルボレートマグネシウムクロライド、テトラフェニルボレートマグネシウムブロマイド、テトラフェニルボレートマグネシウムアイオダイド、テトラフェニルボレートカルシウムフルオライド、テトラフェニルボレートカルシウムクロライド、テトラフェニルボレートカルシウムブロマイド、テトラフェニルボレートカルシウムアイオダイドなどが挙げられる。本発明においてテトラフェニルボレート化合物(IV)は、これらから選ばれる1種または2種以上組み合わせ用いることができる。

[0026] このテトラフェニルボレート化合物(IV)としては、ナトリウムテトラフェニルボレートを用いることが特に好ましい。このナトリウムテトラフェニルボレートは、公知の方法により容易に合成ができるため好ましく用いられる。

このようなテトラフェニルボレート化合物(IV)は、溶媒に希釈せずそのまま用いてもよく、あるいは溶媒に希釈して用いてもよい。

溶媒としては、上述のトリアルキルホスフィン(II)を溶解させる場合に用いられる溶媒と同一の溶媒を挙げることができ、適宜選択して用いることができる。本発明においては、これらから選ばれる1種または2種以上を混合して使用することができる。

このような原料を用いた第2工程は、具体的には、トリアルキルホスフィン塩酸塩(III)が反応中間体として溶解していると推定される水溶液と、テトラフェニルボレート化合物(IV)とを混合し、所定の条件下で化合物(III)と化合物(IV)とを反応させる。

[0027] この第1工程で得られた水溶液と、テトラフェニルボレート化合物(IV)との添加順序は、特に限定されない。その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

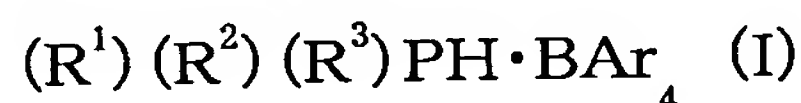
また、第2工程においては、テトラフェニルボレート化合物(IV)の必要量、反応が円

滑に進行する温度、反応が完結する時間は、原料化合物であるトリアルキルホスフィン(II)の種類、塩化水素ガスまたは塩酸の使用量、テトラフェニルボレート化合物(IV)の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

テトラフェニルボレート化合物(IV)の使用量は、第1工程において用いられたトリアルキルホスフィン(II)の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して0.55モル〜5.5モル、好ましくは0.85モル〜1.65モルの範囲で使用するのが望ましい。これらの範囲の中でも、使用するHCl 1モルに対して1モル以上となるように用いることがさらに望ましい。テトラフェニルボレート化合物(IV)の使用量がこの範囲であると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高収率で製造することができる。

[0028] テトラフェニルボレート化合物(IV)の反応は、反応溶液を−20℃〜150℃、好ましくは0℃〜80℃とし、その温度で24時間以内、好ましくは1〜5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高収率で製造することができる。

反応終了後は、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの精製操作を行うことにより、目的とする一般式(I)；



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はエチル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一である。Arはフェニル基を示す。]で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高純度で得ることができる。

[0029] このような実施態様1によれば、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高収率で製造することができる。具体的には、トリアルキルホスフィン(II)基準で、モル収率87〜93%程度でトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を得ることができる。

このような本発明の第1の製造方法の実施態様1により得られる一般式(I)のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)は、具体的には、トリエチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ n -ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ $tert$ -ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートを挙げることができる。

次に、新規なホスホニウムボレート化合物の製造方法である「実施態様2」を説明する。

[0030] (実施態様2)

[第1工程]

第1工程では、所定の条件下で、ホスフィン(II)とHClとを反応させる。まず、これら各成分について説明する。

本発明の製造方法において、製造原料として用いられるホスフィン(II)としては、一般式(II)； $(R^1)(R^2)(R^3)P$ (II)

で表されるホスフィンが用いられる。

一般式(II)において、 R^1 は以下のものを例示することができる。

R^1 が第2級アルキル基の場合、炭素数3〜20、好ましくは炭素数3〜11の第2級アルキル基であることが望ましい。この第2級アルキル基としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基などが挙げられる。

[0031] R^1 が第3級アルキル基の場合、炭素数4〜20、好ましくは炭素数4〜11の第3級アルキル基であることが望ましい。この第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジメチルブチル基、3-メチル-3-ペンチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基などが挙げられる。

R^1 がシクロアルキル基の場合、炭素数3〜20、好ましくは炭素数3〜11のシクロアルキル基であることが望ましい。このシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-メチル-1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

[0032] また、一般式(II)において、 R^2 としては以下のものを例示することができる。

R^2 が第1級アルキル基の場合、炭素数1〜20、好ましくは炭素数1〜8の第1級アルキル基であることが望ましい。この第1級アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-

ヘキシル基、2-メチル-1-ペンチル基、2, 2-ジエチル-1-エチル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基などが挙げられる。

R^2 が第2級アルキル基の場合、炭素数3-20、好ましくは炭素数3-11の第2級アルキル基であることが望ましい。この第2級アルキル基としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基などが挙げられる。

[0033] R^2 が第3級アルキル基の場合、炭素数4-20、好ましくは炭素数4-11の第3級アルキル基であることが望ましい。この第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジメチルブチル基、3-メチル-3-ペンチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基などが挙げられる。

R^2 がシクロアルキル基の場合、炭素数3-20、好ましくは炭素数3-11のシクロアルキル基であることが望ましい。このシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-メチル-1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などが挙げられる。

[0034] R^2 がアラルキル基の場合、炭素数7-20、好ましくは炭素数7-12のアラルキル基であることが望ましい。このアラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-エテニルベンジル基、3-エテニルベンジル基、4-エテニルベンジル基、4-(2-エテニルフェニル)ブチル基、4-(3-エテニルフェニル)ブチル基、4-(4-エテニルフェニル)ブチル基などが挙げられる。

R^2 が炭素数3-20のアリル基の場合、好ましくは炭素数3-8のアリル基であることが望ましい。このアリル基としては、アリル基、2-オクテニル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

一般式(II)において、 R^3 としては以下のものを例示することができる。

R^3 が第1級アルキル基の場合、炭素数1-20、好ましくは炭素数1-8の第1級アルキル基であることが望ましい。この第1級アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、2-メチル-1-ペンチル基、2, 2-ジエチル-1-エチル基、n-ヘプチル

基、*n*-オクチル基などが挙げられる。

[0035] R^3 が第2級アルキル基の場合、炭素数3〜20、好ましくは炭素数3〜11の第2級アルキル基であることが望ましい。この第2級アルキル基としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基などが挙げられる。

R^3 が第3級アルキル基の場合、炭素数4〜20、好ましくは炭素数4〜11の第3級アルキル基であることが望ましい。この第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジメチルブチル基、3-メチル-3-ペンチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基などが挙げられる。

R^3 がシクロアルキル基の場合、炭素数3〜20、好ましくは炭素数3〜11のシクロアルキル基であることが望ましい。このシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-メチル-1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などが挙げられる。

[0036] R^3 がアリール基の場合、炭素数6〜30、好ましくは炭素数6〜22のアリール基であることが望ましい。このアリール基としては、フェニル基、オルト-トリル基、メタ-トリル基、パラ-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、メシチル基、2-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2-エテニルフェニル基、3-エテニルフェニル基、4-エテニルフェニル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1, 1'-ビナフタレン-2-イル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-tert-ブトキシフェニル基、3-tert-ブトキシフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基、2-ジメチルアミノフェニル基、3-ジメチルアミノフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニリル基、8-ジメチルアミノ-1-ナフチル基、2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル基などが挙げられる。

[0037] R^3 がアラルキル基の場合、炭素数7〜20、好ましくは炭素数7〜12のアラルキル基であることが望ましい。このアラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基

、2-フェニルエチル基、2-エテニルベンジル基、3-エテニルベンジル基、4-エテニルベンジル基、4-(2-エテニルフェニル)ブチル基、4-(3-エテニルフェニル)ブチル基、4-(4-エテニルフェニル)ブチル基などが挙げられる。

R^3 がアルケニル基の場合、炭素数2-20、好ましくは炭素数2-8のアルケニル基であることが望ましい。このアルケニル基としては、ビニル基、メタリル基、1-オクテニル基などが挙げられる。

R^3 がアルキニル基の場合、炭素数2-20、好ましくは炭素数2-8のアルキニル基であることが望ましい。このアルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-オクチニル基などが挙げられる。

[0038] R^3 が炭素数3-20のアリル基の場合、好ましくは炭素数3-8のアリル基であることが望ましい。このアリル基としては、アリル基、2-オクテニル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

R^1 、 R^2 および R^3 は、上記のものから選択される限り、その数値範囲は任意の組合せであつてもよい。

このような一般式(II)で表されるホスフィン(II)としては、後述の表1-1-表4-2に表わされる化合物が挙げられる。

ホスフィン(II)としては、具体的には、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、ジ-tert-ブチルエチルホスフィン、n-ブチルジ-tert-ブチルホスフィン、n-ブチルジシクロヘキシルホスフィン、sec-ブチルジ-tert-ブチルホスフィン、シクロヘキシルジ-tert-ブチルホスフィン、ジ-tert-ブチル-n-オクチルホスフィン、ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン、2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィン、ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィン、ベンジルジ-tert-ブチルホスフィン、ジ-tert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスフィン、ジ-tert-ブチルビニルホスフィン、アリルジ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィンを用いることが好ましく、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィンを用いることがさらに好ましい。これらのホスフィン(II)は、原料の入手が容易であるため好ましく用いられる。

[0039] 本発明において用いられる一般式(II)のホスフィン化合物は公知の方法、もしくは公知の方法に準じた方法で製造される。

そのような製造方法としては、例えば、ホスフィナスハライドとオルガノグリニャール試薬との反応、ホスフィナスハライドとオルガノリチウム試薬との反応、ホスフィンとオレフィンとの反応などが挙げられる。ただし、これらの方法に限定されるものではない。また、ホスフィン(II)は精製したものを使用してもよく、上記した反応で合成した後、精製することなく使用してもよい。

このようなホスフィン(II)は、溶媒に希釈せずそのまま用いてもよく、あるいは溶媒に希釈して用いてもよい。なお、ここでいう希釈溶媒は、精製されていないホスフィン(II)に含有されている溶媒を含むものである。また、この精製されていないホスフィン(II)を溶媒でさらに希釈してもよい。

[0040] 溶媒としては、反応基質を溶解し、かつ反応基質に不活性であれば特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、オクタノールなどのアルコール系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒；クロロホルム、テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。本発明においては、これらから選ばれる1種または2種以上を混合して使用することができる。

本発明の製造方法において用いられるHClとしては、塩酸または塩化水素ガスが用いられる。塩酸のHCl濃度は特に限定されないが、0.1重量％～37重量％の濃度、好ましくは10重量％～37重量％の濃度であることが望ましい。

[0041] このような原料を用いた第1工程は、具体的には、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスで置換した反応容器内において行う。用いられる原料の添加順序は、特に限定されず、例えば、ホスフィン(II)にHClを添加してもよく、またHClにホスフィン(II)を添加して反応させることもできる。また、HClが塩酸として供給される場合、その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。塩化水素ガスの場合は、ホスフィン(II)に吹き込むことが容易である。

また、第1工程においては、HClの必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完

結する時間は、ホスフィン(II)の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

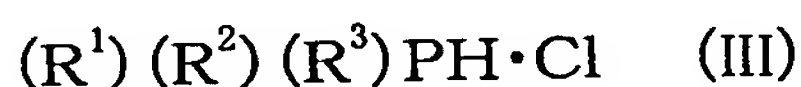
HClの使用量は、ホスフィン(II)の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対してHClが0.5モル～5モル、好ましくは0.8モル～1.6モルの割合となるように使用するのが望ましい。HClの使用量がこの範囲であると、ホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で製造することができる。

[0042] また、HClの反応は、溶液を -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 80°C とし、その温度で24時間以内、好ましくは30分～5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、ホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で製造することができる。

第1工程における反応の終了は、例えば、未反応のホスフィン(II)の存在の有無を確認することにより行われる。具体的には、有機層をガスクロマトグラフィーなどにより分析し、有機層中のホスフィン(II)の有無を確認する。分析の結果、残存するホスフィン(II)が実質的に確認されなかったときには反応を終了させる。一方、有機層にホスフィンの存在が確認されたときには、さらに反応を継続することが好ましい。

こうして得られる反応溶液は、使用溶媒により、後述するホスフィン塩酸塩(III)の結晶が存在する場合、均一な溶液になる場合、懸濁液になる場合、水層と有機層の2層系になる場合などがある。例えば、水層と有機層の2層系になる場合は、ホスフィン塩酸塩(III)は水層に移行するため、これをそのまま分液処理を行い、その他の場合には、必要に応じて水、トルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどを添加して分液処理を行う。分液処理後、得られた水層を、必要に応じてトルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどで洗浄してもよい。

[0043] このような第1工程の反応により、得られた水層には、
一般式(III)；



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一である。]で表わされるホスフィン塩酸塩(III)が反応中間体として溶解していると推定される。

このホスフィン塩酸塩(III)の生成は、例えば、核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$)な

どにより確認できる。

[第2工程]

次に、上述の第1工程で得られたホスフィン塩酸塩(III)と推定される反応中間体を、所定の条件下でテトラアリアルボレート化合物(IV)と反応させ、本発明の新規なホスホニウムボレート化合物(I)を製造する。

[0044] 第2工程において用いられるテトラアリアルボレート化合物(IV)は、一般式(IV)；



で表わされる。

式(IV)中のMが、マグネシウムハライドあるいはカルシウムハライドである場合、具体的には、マグネシウムフルオライド、マグネシウムクロライド、マグネシウムブロマイド、マグネシウムアイオダイド、カルシウムフルオライド、カルシウムクロライド、カルシウムブロマイド、カルシウムアイオダイドなどが挙げられる。

Arは、炭素数6〜20、好ましくは炭素数6〜10のアリアル基であることが望ましい。

具体的には、フェニル基、オルトトリル基、メタトリル基、パラトリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、メシチル基、2-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-tert-ブトキシフェニル基、3-tert-ブトキシフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基などが挙げられる。

[0045] ただし、得られるホスホニウムボレート化合物(I)が、一般式(I)において、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基かつArがフェニル基とはならず、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基かつArがフェニル基とないように、テトラアリアルボレート化合物(IV)を適宜選択して用いる。

このような一般式(IV)で表されるテトラアリアルボレート化合物は、具体的には、後述の表5〜表10に表わされる化合物が挙げられる。本発明においてテトラアリアルボレート化合物(IV)は、これらから選ばれる1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

このテトラアリアルボレート化合物(IV)としては、ソディウムテトラフェニルボレート、

ソディウムテトラパラートリルボレートを用いることが特に好ましい。このようなテトラアリアルボレート化合物(IV)は、公知の方法により容易に合成ができるため好ましく用いられる。

- [0046] このようなテトラアリアルボレート化合物(IV)は、溶媒に希釈せずそのまま用いてもよく、あるいは溶媒に希釈して用いてもよい。

溶媒としては、上述のホスフィン(II)を溶解させる場合に用いられる溶媒と同一の溶媒を挙げることができ、適宜選択して用いることができる。本発明においては、これらから選ばれる1種または2種以上を混合して使用することができる。

このような原料を用いた第2工程は、具体的には、ホスフィン塩酸塩(III)が反応中間体として溶解していると推定される水溶液と、テトラアリアルボレート化合物(IV)とを混合し、所定の条件下で化合物(III)と化合物(IV)とを反応させる。

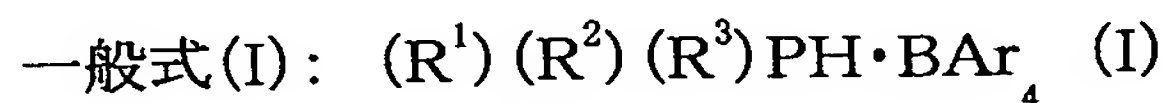
この第1工程で得られた水溶液と、テトラアリアルボレート化合物(IV)との添加順序は、特に限定されない。その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

- [0047] また、第2工程においては、テトラアリアルボレート化合物(IV)の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、原料化合物であるホスフィン(II)の種類、塩化水素ガスまたは塩酸の使用量、テトラアリアルボレート化合物(IV)の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

テトラアリアルボレート化合物(IV)の使用量は、第1工程において用いられたホスフィン(II)の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して0.55モル〜5.5モル、好ましくは0.85モル〜1.65モルの範囲で使用するのが望ましい。これらの範囲の中でも、使用するHCl 1モルに対して1モル以上となるように用いることがさらに望ましい。テトラアリアルボレート化合物(IV)の使用量がこの範囲であると、ホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で製造することができる。

- [0048] テトラアリアルボレート化合物(IV)の反応は、反応溶液を−20℃〜150℃、好ましくは0℃〜80℃とし、その温度で24時間以内、好ましくは1〜5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、ホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で製造することができる。

反応終了後は、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの精製操作を行うことにより、目的とする一般式(I)で表される新規なホスホニウムボレート化合物(I)を高純度で得ることができる。



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、Arは一般式(IV)と同一である。ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはない。]

このような実施態様2によれば、新規なホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で製造することができる。具体的には、ホスフィン(II)基準で、モル収率76〜89%程度でホスホニウムボレート化合物(I)を得ることができる。

[0049] このような第1の製造方法の実施態様2により得られる新規なホスホニウムボレート化合物については後述する。

＜第2の製造方法＞

本発明に係るホスホニウムボレート化合物の第2の製造方法は、

一般式(II)；



[式中、 R^1 は炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基または炭素数3〜20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数7〜20のアラルキル基、または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数6〜30のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基、炭素数2〜20のアルケニル基、炭素数2〜20のアルキニル基または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表されるホスフィンと

、 H_2SO_4 とを反応させ、一般式(V)；



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、 n は0または1の整数を示す。]

で表されるホスフィン硫酸塩とし、

次いで、このホスフィン硫酸塩を、一般式(IV)；



[式中、 M はリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、 Ar は炭素数6〜20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式(I)で表されるホスホニウムボレート化合物の製造方法である。

[0050] 一般式(I)： $(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)\text{PH} \cdot \text{BAr}_4 \quad (\text{I})$

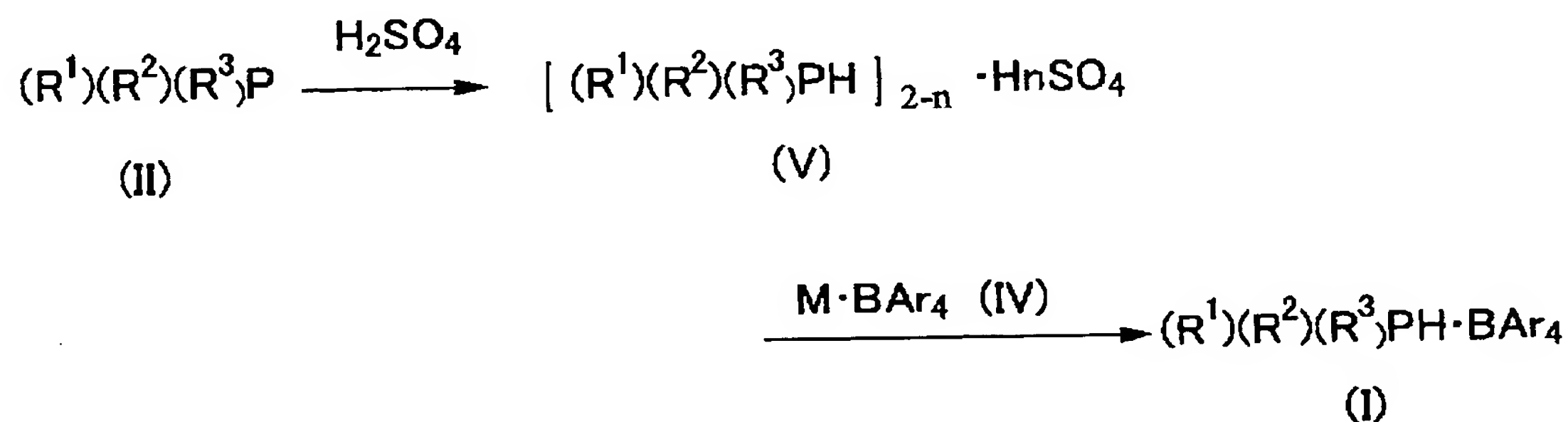
[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、 Ar は一般式(IV)と同一である。]

このようなホスホニウムボレート化合物(I)の第2の製造方法は、具体的には下記反応式に示すように、

ホスフィン(II)と、 H_2SO_4 とを反応させ、ホスフィン硫酸塩(V)を生成する第1'工程と、

次に、化合物(V)と、テトラアリールボレート化合物(IV)とを反応させ、ホスホニウムボレート化合物(I)を製造する第2'工程とからなる。

[0051] [化2]



[0052] このような第2の製造方法により、ホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で得ることができる。このような効果が得られる原因は明らかではないが、化合物(II)と、 H_2S

O_4 と、化合物(IV)とを同時に添加した場合に起こる副反応が実質的に起こらないためと推測される。

以下、本発明のホスホニウムボレート化合物(I)の第2の製造方法を、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法である「実施態様1」、新規なホスホニウムボレート化合物の製造方法である「実施態様2」により説明する。

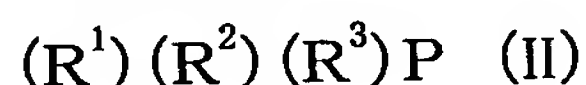
(実施態様1)

[第1' 工程]

第1' 工程では、所定の条件下で、トリアルキルホスフィン(II)と H_2SO_4 とを反応させる。

[0053] まず、これら各成分について説明する。

本発明の製造方法において、製造原料として用いられるトリアルキルホスフィン(II)は、一般式(II)



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はエチル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、各々同一である。]で表わされ、第1の製造方法の実施態様1と同一のトリアルキルホスフィン(II)が用いられる。

また、 H_2SO_4 は、硫酸として用いられ、その濃度は特に限定されないが、0.1重量%〜95重量%の濃度、好ましくは10重量%〜40重量%の濃度であることが望ましい。

[0054] このような原料を用いた第1' 工程は、具体的には、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスで置換した反応容器内において行う。用いられる原料の添加順序は、特に限定されず、例えば、トリアルキルホスフィン(II)に硫酸を添加してもよく、また硫酸にトリアルキルホスフィン(II)を添加して反応させることもできる。また、その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

また、第1' 工程においては、 H_2SO_4 の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、トリアルキルホスフィン(II)の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

H_2SO_4 の使用量は、トリアルキルホスフィン(II)の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して H_2SO_4 が0.25モル〜2.5モル、好ましくは0.4モル〜0.8モルの割合となるように使用するのが望ましい。 H_2SO_4 の使用量がこの範囲であると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高収率で製造することができる。

[0055] また、硫酸の反応は、溶液を -20°C 〜 150°C 、好ましくは 0°C 〜 80°C とし、その温度で24時間以内、好ましくは30分〜5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高収率で製造することができる。

第1'工程における反応の終了は、例えば、未反応のトリアルキルホスフィン(II)の存在の有無を確認することにより行われる。具体的には、有機層をガスクロマトグラフィーなどにより分析し、有機層中のトリアルキルホスフィン(II)の有無を確認する。分析の結果、残存するトリアルキルホスフィン(II)が実質的に確認されなかったときには反応を終了させる。一方、有機層にトリアルキルホスフィン(II)の存在が確認されたときには、さらに反応を継続することが好ましい。

[0056] こうして得られる反応溶液は、使用溶媒により、後述するトリアルキルホスフィン硫酸塩(V)の結晶が存在する場合、均一な溶液になる場合、懸濁液になる場合、水層と有機層の2層系になる場合などがある。水層と有機層の2層系になる場合は、分液処理を行い、その他の場合には、必要に応じて水、トルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどを添加して分液処理を行う。分液処理後、得られた水層を、必要に応じてトルエン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどで洗浄してもよい。

このような第1'工程の反応により、得られた水層には、
一般式(V)；

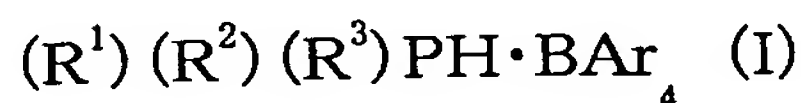


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一般式(II)と同一であり、 n は0または1の整数を示す。]で表わされるトリアルキルホスフィン硫酸塩(V)が反応中間体として溶解していると推定される。

[0057] このトリアルキルホスフィン硫酸塩(V)の生成は、例えば、核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$)などにより確認できる。

[第2' 工程]

次に、上述の第1' 工程で得られた反応中間体であるトリアルキルホスフィン硫酸塩(V)を、所定の条件下でテトラフェニルボレート化合物(IV)と反応させ、一般式(I)；



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はエチル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、各々同一である。Arはフェニル基を示す。]で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを製造する。

[0058] 第2' 工程において用いられるテトラフェニルボレート化合物(IV)は、一般式(IV)；



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Arはフェニル基を示す。]で表わされ、第1の製造方法の実施態様1と同一のものをを用いることができる。

このような原料を用いた第2' 工程は、具体的には、トリアルキルホスフィン硫酸塩(V)が反応中間体として溶解していると推定される水溶液と、テトラフェニルボレート化合物(IV)とを混合し、所定の条件下で化合物(V)と化合物(IV)とを反応させる。

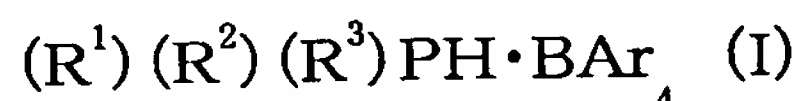
この第1' 工程で得られた水溶液と、テトラフェニルボレート化合物(IV)との添加順序は、特に限定されない。その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

[0059] また、第2' 工程においては、テトラフェニルボレート化合物(IV)の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、原料化合物であるトリアルキルホスフィン(II)の種類、硫酸の使用量、テトラフェニルボレート化合物(IV)の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

テトラフェニルボレート化合物(IV)の使用量は、第1' 工程において用いられたトリアルキルホスフィン(II)の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して0.55モル〜5.5モル、好ましくは0.85モル〜1.65モルの範囲で使用するのが望ましい。これらの範囲の中でも、使用する H_2SO_4 1モルに対して2モル以上となるように用いることがさらに望ましい。テトラフェニルボレート化合物(IV)の使用量がこの範囲であると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高収率で製造することができる。

[0060] テトラフェニルボレート化合物(IV)の反応は、反応溶液を -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 80°C とし、その温度で24時間以内、好ましくは1～5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高収率で製造することができる。

反応終了後は、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの精製操作を行うことにより、目的とする一般式(I)；



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はエチル基、 n -ブチル基、 tert -ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、各々同一である。Arはフェニル基を示す。]で表されるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高純度で得ることができる。

[0061] このような実施態様1によれば、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を高収率で製造することができる。具体的には、トリアルキルホスフィン(II)基準で、モル収率87～93%程度でトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)を得ることができる。

このような本発明の第2の製造方法の実施態様1により得られる一般式(I)のトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレート(I)は、具体的には、トリエチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ- n -ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ- tert -ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートを挙げることができる。

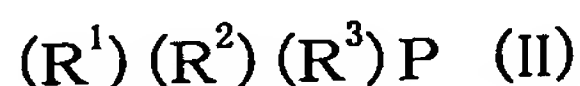
次に、新規なホスホニウムボレート化合物の製造方法である「実施態様2」を説明する。

[0062] (実施態様2)

[第1' 工程]

第1' 工程では、所定の条件下で、ホスフィン(II)と H_2SO_4 とを反応させる。まず、これら各成分について説明する。

本発明の製造方法において、製造原料として用いられるホスフィン(II)は、一般式(II)；



[式中、 R^1 は炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表され、第1の製造方法の実施態様2と同一のホスフィン(II)が用いられる。

[0063] また、 H_2SO_4 は、硫酸として用いられ、その濃度は特に限定されないが、0.1重量%～95重量%の濃度、好ましくは10重量%～40重量%の濃度であることが望ましい。

このような原料を用いた第1'工程は、具体的には、窒素またはアルゴンなどの不活性ガスで置換した反応容器内において行う。用いられる原料の添加順序は、特に限定されず、例えば、ホスフィン(II)に硫酸を添加してもよく、また硫酸にホスフィン(II)を添加して反応させることもできる。また、その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

また、第1'工程においては、 H_2SO_4 の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、ホスフィン(II)の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

[0064] 硫酸の使用量は、ホスフィン(II)の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して H_2SO_4 が0.25モル～2.5モル、好ましくは0.4モル～0.8モルの割合となるように使用するのが望ましい。 H_2SO_4 の使用量がこの範囲であると、ホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で製造することができる。

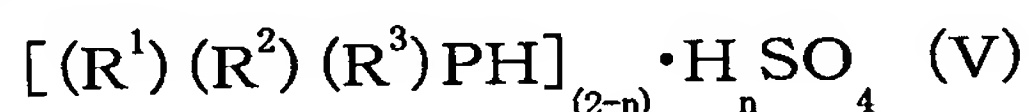
また、 H_2SO_4 の反応は、溶液を $-20^{\circ}C$ ～ $150^{\circ}C$ 、好ましくは $0^{\circ}C$ ～ $80^{\circ}C$ とし、その温度で24時間以内、好ましくは30分～5時間攪拌を継続し反応を進行させることが

望ましい。このような条件下で反応させると、ホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で製造することができる。

第1' 工程における反応の終了は、例えば、未反応のホスフィン(II)の存在の有無を確認することにより行われる。具体的には、有機層をガスクロマトグラフィーなどにより分析し、有機層中のホスフィン(II)の有無を確認する。分析の結果、残存するホスフィン(II)が実質的に確認されなかったときには反応を終了させる。一方、有機層にホスフィンの存在が確認されたときには、さらに反応を継続することが好ましい。

[0065] こうして得られる反応溶液は、使用溶媒により、後述するホスフィン硫酸塩(V)の結晶が存在する場合、均一な溶液になる場合、懸濁液になる場合、水層と有機層の2層系になる場合などがある。例えば、水層と有機層の2層系になる場合は、ホスフィン硫酸塩(V)は水層に移行するため、これをそのまま分液処理を行い、その他の場合には、必要に応じて水、トルエン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどを添加して分液処理を行う。分液処理後、得られた水層を、必要に応じてトルエン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどで洗浄してもよい。

このような第1' 工程の反応により、得られた水層には、
一般式(V)；



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一般式(II)と同一であり、 n は0または1の整数を示す。]で表わされるホスフィン硫酸塩(V)が反応中間体として溶解していると推定される。

[0066] このホスフィン硫酸塩(V)の生成は、例えば、核磁気共鳴スペクトル(1H -NMR)などにより確認できる。

[第2' 工程]

次に、上述の第1' 工程で得られたホスフィン硫酸塩(V)と推定される反応中間体を、所定の条件下でテトラアリアルボレート化合物(IV)と反応させ、本発明のホスホニウムボレート化合物(I)を製造する。

第2' 工程において用いられるテトラアリアルボレート化合物(IV)は、一般式(IV)；



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウム

ハライドを示し、Arは炭素数6〜20のアリール基を示す。]で表わされ、第1の製造方法の実施態様2と同一のテトラアリールボレート化合物を用いることができる。

[0067] このような原料を用いた第2' 工程は、具体的には、ホスフィン硫酸塩(V)が反応中間体として溶解していると推定される水溶液と、テトラアリールボレート化合物(IV)とを混合し、所定の条件下で化合物(V)と化合物(IV)とを反応させる。

この第1' 工程で得られた水溶液と、テトラアリールボレート化合物(IV)との添加順序は、特に限定されない。その添加方法は特に限定されず、一度に添加してもよく、間欠的に滴下しても、連続的に滴下してもよい。

また、第2' 工程においては、テトラアリールボレート化合物(IV)の必要量、反応が円滑に進行する温度、反応が完結する時間は、原料化合物であるホスフィン(II)の種類、硫酸の使用量、テトラアリールボレート化合物(IV)の種類に応じて好ましい範囲が異なるため、適宜選択して行われる。

[0068] テトラアリールボレート化合物(IV)の使用量は、第1' 工程において用いられたホスフィン(II)の種類によって異なるが、ホスフィン1モルに対して0.55モル〜5.5モル、好ましくは0.85モル〜1.65モルの範囲で使用するのが望ましい。これらの範囲の中でも、使用する H_2SO_4 1モルに対して2モル以上となるように用いることがさらに望ましい。テトラアリールボレート化合物(IV)の使用量がこの範囲であると、ホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で製造することができる。

テトラアリールボレート化合物(IV)の反応は、反応溶液を -20°C 〜 150°C 、好ましくは 0°C 〜 80°C とし、その温度で24時間以内、好ましくは1〜5時間攪拌を継続し反応を進行させることが望ましい。このような条件下で反応させると、ホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で製造することができる。

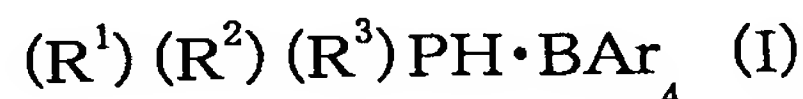
[0069] 反応終了後は、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの精製操作を行うことにより、目的とする一般式(I)で表される新規なホスホニウムボレート化合物(I)を高純度で得ることができる。

このような第2の製造方法によれば、新規なホスホニウムボレート化合物(I)を高収率で製造することができる。具体的には、ホスフィン(II)基準で、モル収率80〜85%程度でホスホニウムボレート化合物(I)を得ることができる。

〔新規なホスホニウムボレート化合物〕

本発明に係る新規なホスホニウムボレート化合物(I)は、第1の製造方法の実施態様2、第2の製造方法の実施態様2により得ることができ、具体的には、

一般式(I)；



[式中、 R^1 は炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Arは炭素数6～20のアリール基を示す。

[0070] ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、

R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはない。]

で表されるホスホニウムボレート化合物である。

R^1

一般式(I)において、 R^1 は以下のものを例示することができる。

R^1 が第2級アルキル基の場合、炭素数3～20、好ましくは炭素数3～11の第2級アルキル基であることが望ましい。この第2級アルキル基としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基などが挙げられる。

[0071] R^1 が第3級アルキル基の場合、炭素数4〜20、好ましくは炭素数4〜11の第3級アルキル基であることが望ましい。この第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジメチルブチル基、3-メチル-3-ペンチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基などが挙げられる。

R^1 がシクロアルキル基の場合、炭素数3〜20、好ましくは炭素数3〜11のシクロアルキル基であることが望ましい。このシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-メチル-1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

[0072] R^2

また、一般式(I)において、 R^2 としては以下のものを例示することができる。

R^2 が第1級アルキル基の場合、炭素数1〜20、好ましくは炭素数1〜8の第1級アルキル基であることが望ましい。この第1級アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基、2-メチル-1-ペンチル基、2, 2-ジエチル-1-エチル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基などが挙げられる。

R^2 が第2級アルキル基の場合、炭素数3〜20、好ましくは炭素数3〜11の第2級アルキル基であることが望ましい。この第2級アルキル基としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基などが挙げられる。

[0073] R^2 が第3級アルキル基の場合、炭素数4〜20、好ましくは炭素数4〜11の第3級アルキル基であることが望ましい。この第3級アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジメチルブチル基、3-メチル-3-ペンチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基などが挙げられる。

R^2 がシクロアルキル基の場合、炭素数3〜20、好ましくは炭素数3〜11のシクロアルキル基であることが望ましい。このシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキ

シル基、1-アダマンチル基、2-メチル-1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などが挙げられる。

- [0074] R^2 がアラルキル基の場合、炭素数7-20、好ましくは炭素数7-12のアラルキル基であることが望ましい。このアラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-エテニルベンジル基、3-エテニルベンジル基、4-エテニルベンジル基、4-(2-エテニルフェニル)ブチル基、4-(3-エテニルフェニル)ブチル基、4-(4-エテニルフェニル)ブチル基などが挙げられる。

R^2 が炭素数3-20のアリル基の場合、好ましくは炭素数3-8のアリル基であることが望ましい。このアリル基としては、アリル基、2-オクテニル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

R^3

また、一般式(I)において、 R^3 としては以下のものを例示することができる。

- [0075] R^3 が第1級アルキル基の場合、炭素数1-20、好ましくは炭素数1-8の第1級アルキル基であることが望ましい。この第1級アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチル-1-ペンチル基、2, 2-ジエチル-1-エチル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基などが挙げられる。

R^3 が第2級アルキル基の場合、炭素数3-20、好ましくは炭素数3-11の第2級アルキル基であることが望ましい。この第2級アルキル基としては、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基などが挙げられる。

R^3 が第3級アルキル基の場合、炭素数4-20、好ましくは炭素数4-11の第3級アルキル基であることが望ましい。この第3級アルキル基としては、*tert*-ブチル基、*tert*-アミル基、1, 1-ジメチルブチル基、3-メチル-3-ペンチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基などが挙げられる。

- [0076] R^3 がシクロアルキル基の場合、炭素数3-20、好ましくは炭素数3-11のシクロアルキル基であることが望ましい。このシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキ

シル基、1-アダマンチル基、2-メチル-1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-メチル-2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基などが挙げられる。

R^3 がアリール基の場合、炭素数6〜30、好ましくは炭素数6〜22のアリール基であることが望ましい。このアリール基としては、フェニル基、オルトトリル基、メタトリル基、パラトリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、メシチル基、2-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2-エテニルフェニル基、3-エテニルフェニル基、4-エテニルフェニル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1, 1'-ビナフタレン-2-イル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-tert-ブトキシフェニル基、3-tert-ブトキシフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基、2-ジメチルアミノフェニル基、3-ジメチルアミノフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニリル基、8-ジメチルアミノ-1-ナフチル基、2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル基などが挙げられる。

[0077] R^3 がアラルキル基の場合、炭素数7〜20、好ましくは炭素数7〜12のアラルキル基であることが望ましい。このアラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-エテニルベンジル基、3-エテニルベンジル基、4-エテニルベンジル基、4-(2-エテニルフェニル)ブチル基、4-(3-エテニルフェニル)ブチル基、4-(4-エテニルフェニル)ブチル基などが挙げられる。

R^3 がアルケニル基の場合、炭素数2〜20、好ましくは炭素数2〜8のアルケニル基であることが望ましい。このアルケニル基としては、ビニル基、メタリル基、1-オクテニル基などが挙げられる。

R^3 がアルキニル基の場合、炭素数2〜20、好ましくは炭素数2〜8のアルキニル基であることが望ましい。このアルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-オクチニル基などが挙げられる。

[0078] R^3 が炭素数3〜20のアリル基の場合、好ましくは炭素数3〜8のアリル基であることが望ましい。このアリル基としては、アリル基、2-オクテニル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

R^1 、 R^2 および R^3 は、上記のものから選択される限り、その数値範囲は任意の組合せであつてもよい。

Ar

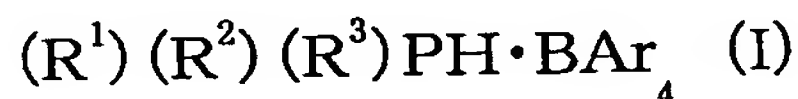
さらに、一般式(I)において、Arは炭素数6〜20、好ましくは炭素数6〜10のアリール基であることが望ましい。

具体的には、フェニル基、オルトトリル基、メタトリル基、パラトリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、メシチル基、2-tert-ブチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-tert-ブトキシフェニル基、3-tert-ブトキシフェニル基、4-tert-ブトキシフェニル基などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

[0079] このような一般式(I)において、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、また、 R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはない。

このような、本発明に係る新規なホスホニウムボレート化合物は、原料であるホスフィン(II)およびテトラアリールボレート化合物(IV)が公知の方法により容易に合成できる点から、好ましくは

一般式(I)；



[式中、 R^1 は炭素数3〜6の第2級アルキル基、炭素数4〜8の第3級アルキル基または炭素数3〜8のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1〜8の第1級アルキル基、炭素数3〜6の第2級アルキル基、炭素数4〜8の第3級アルキル基、炭素数3〜8のシクロアルキル基、炭素数7〜9のアラルキル基、または炭素数3〜4のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1〜8の第1級アルキル基、炭素数3〜6の第2級アルキル基、炭素数4〜8の第3級アルキル基、炭素数3〜8のシクロアルキル基、炭素数6〜15のアリール基、炭素数7〜9のアラルキル基、炭素数2〜4のアルケニル基、炭素

数2～4のアルキニル基または炭素数3～4のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Arは炭素数6～10のアリール基を示す。

[0080] ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、

R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはない。]

で表される新規なホスホニウムボレート化合物である。

一般式(I)で表わされる本発明の新規なホスホニウムボレート化合物(I)の具体例については後述の表11-1～表18-3に示す。

このような本発明のホスホニウムボレート化合物(I)のうちでも、

- (1) ジーtert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (2) ジーtert-ブチルメチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート、
- (3) トリtert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート、
- (4) ジーtert-ブチルエチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (5) n-ブチルギーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (6) sec-ブチルギーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (7) シクロヘキシルギーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (8) ジーtert-ブチル-n-オクチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (9) ジーtert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (10) 2-ビフェニルギーtert-ブチルホスフィンテトラフェニルボレート、
- (11) ジーtert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (12) ベンジルギーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (13) ジーtert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (14) ジーtert-ブチルビニルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (15) アリルギーtert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、
- (16) トリシクロヘキシルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート、
- (17) トリイソプロピルホスホニウムテトラフェニルボレート、

(18)トリシクロペンチルホスホニウムテトラフェニルボレート、

(19)*n*-ブチルジシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート

などが好ましく、これらのうちでも、上記(1)、(3)、(16)、(17)で表される化合物がさらに好ましい。

[0081] これらのホスホニウムボレート化合物(I)は、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用する方法において特に有用であるため好ましく用いられる。

＜用途＞

ホスホニウムボレート化合物(I)は、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する鈴木-宮浦反応、熊田反応、根岸反応、檜山反応、小杉-Stille反応、Heck反応、蘭頭反応、カルボニル化合物の α -アリール化反応などの炭素-炭素結合形成反応、Buchwald-Hartwigアミノ化などの炭素-窒素結合形成反応およびエーテル合成などの炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、遷移金属、遷移金属の塩、遷移金属の酸化物または遷移金属の錯体とともに使用することができる。

[0082] 遷移金属としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

遷移金属の塩としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などの弗化物、塩化物、臭化物、沃化物、硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩、硼酸塩、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、アセチルアセトン塩、ヒドリド塩、硫化物、シアン化物などが挙げられ、これらの水和物でもよい。具体的には、塩化マンガン(II)、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、塩化コバルト(II)、塩化ニッケル(II)、塩化ルテニウム(III)、塩化ロジウム(III)、塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、酢酸マンガン(II)、酢酸マンガン(III)、酢酸鉄(II)、酢酸コバルト(II)、酢酸ニッケル(II)、酢酸ロジウム(II)ダイマー、酢酸パラジウム(II)、マンガン(II)アセチルアセトナート、マンガン(III)アセチルアセトナート、鉄(II)アセチルア

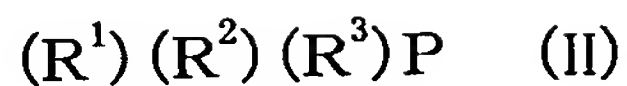
セトナート、鉄(III)アセチルアセトナート、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート、ニッケル(II)アセチルアセトナート、ルテニウム(III)アセチルアセトナート、ロジウム(III)アセチルアセトナート、パラジウム(II)アセチルアセトナート、白金(II)アセチルアセトナート、塩化白金酸ナトリウム(IV)6水和物などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

[0083] 遷移金属の酸化物としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などの酸化物が挙げられ、これらの水和物でもよい。具体的には、酸化マンガン(II)、酸化鉄(III)、酸化コバルト(II)、酸化ニッケル(II)、酸化ルテニウム(IV)、酸化ロジウム(III)、酸化パラジウム(II)、酸化白金(IV)などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

遷移金属の錯体としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などのベンゾニトリル錯体、アセトニトリル錯体、トリフェニルホスフィン錯体、エチレン錯体、アリル錯体、ブタジエン錯体、シクロペンタジエン錯体、シクロオクタジエン錯体、シクロオクタテトラエン錯体、カルボニル錯体、ジベンジリデンアセトン錯体、アミン錯体、エチレンジアミン錯体、ピリジン錯体、ジシロキサン錯体などが挙げられ、これらの水和物でもよい。具体的には、デカカルボニルマンガン(0)、ビス(シクロオクタテトラエン)鉄(0)、ビス(シクロペンタジエニル)コバルト(0)、ビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0)、ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(0)、テトラロジウムドデカカルボニル(0)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、ビス(ベンゾニトリル)ジクロロパラジウム(II)、アリルパラジウムクロライドダイマー、ジビニルテトラメチルジシロキサン白金(0)などが挙げられる。ただし、上記した例に限定されるものではない。

[0084] 以下、本発明のホスホニウムボレート化合物の製造方法において、第1の製造方法の実施態様2、および第2の製造方法の実施態様2において出発化合物として用いられる一般式(II)で表されるホスフィンの具体例を表1-1〜表4-2に、一般式(IV)で表されるテトラアリールボレート化合物の具体例を表5-1〜表10に、本発明の新規なホスホニウムボレート化合物(I)の具体例を表11-1〜表18-3に例示する。

一般式(II)；



で表されるホスフィン(II)としては、以下のものを例示することができる。ただし、下記に例示の化合物に限定されるものではない。

[0085] [表1]

表1-1

R ¹	R ²	R ³
tert-ブチル	tert-ブチル	水素
tert-ブチル	tert-ブチル	メチル
tert-ブチル	tert-ブチル	エチル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-プロピル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	イソブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	イソペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-ペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 2-ジエチル-1-エチル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘプチル
tert-ブチル	tert-ブチル	n-オクチル
tert-ブチル	tert-ブチル	イソプロピル
tert-ブチル	tert-ブチル	sec-ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	tert-ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	tert-アミル
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1-ジメチルブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メチル-3-ペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-アダマンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-アダマンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロプロピル
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロペンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチルシクロヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチルシクロヘキシル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-アダマンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチル-2-アダマンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-2-アダマンチル
tert-ブチル	tert-ブチル	フェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	オルト-トリル
tert-ブチル	tert-ブチル	メタ-トリル
tert-ブチル	tert-ブチル	パラ-トリル
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 3-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 4-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 5-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 6-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 4-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 5-キシリル
tert-ブチル	tert-ブチル	メシチル

[0086] [表2]

表1-2

R ¹	R ²	R ³
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブチルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブチルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブチルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エチルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エチルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エチルフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ピフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ピフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ピフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-ナフチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ナフチル
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-メトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブトキシフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ジメチルアミノフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ジメチルアミノフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ジメチルアミノフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニル
tert-ブチル	tert-ブチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル
tert-ブチル	tert-ブチル	ベンジル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-フェニルエチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-フェニルエチル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エチルベンジル
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エチルベンジル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エチルベンジル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(2-エチルフェニル)ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(3-エチルフェニル)ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(4-エチルフェニル)ブチル
tert-ブチル	tert-ブチル	ビニル
tert-ブチル	tert-ブチル	メタリル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクテニル
tert-ブチル	tert-ブチル	エチニル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-プロピニル
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクチニル
tert-ブチル	tert-ブチル	アリル
tert-ブチル	tert-ブチル	2-オクテニル
イソプロピル	イソプロピル	イソプロピル
n-ブチル	シクロヘキシル	シクロヘキシル
シクロペンチル	シクロペンチル	シクロペンチル
シクロヘキシル	シクロヘキシル	シクロヘキシル

[0087] [表3]

表2-1

R ¹	R ²	R ³
tert-アミル	tert-アミル	水素
tert-アミル	tert-アミル	メチル
tert-アミル	tert-アミル	エチル
tert-アミル	tert-アミル	n-プロピル
tert-アミル	tert-アミル	n-ブチル
tert-アミル	tert-アミル	イソブチル
tert-アミル	tert-アミル	n-ペンチル
tert-アミル	tert-アミル	イソペンチル
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-ペンチル
tert-アミル	tert-アミル	2, 2-ジエチル-1-エチル
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘプチル
tert-アミル	tert-アミル	n-オクチル
tert-アミル	tert-アミル	イソプロピル
tert-アミル	tert-アミル	sec-ブチル
tert-アミル	tert-アミル	2-ペンチル
tert-アミル	tert-アミル	3-ペンチル
tert-アミル	tert-アミル	2-ヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	3-ヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	tert-ブチル
tert-アミル	tert-アミル	tert-アミル
tert-アミル	tert-アミル	1, 1-ジメチルブチル
tert-アミル	tert-アミル	3-メチル-3-ペンチル
tert-アミル	tert-アミル	1, 1, 2-トリメチルプロピル
tert-アミル	tert-アミル	1-アダマンチル
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-アダマンチル
tert-アミル	tert-アミル	シクロプロピル
tert-アミル	tert-アミル	シクロペンチル
tert-アミル	tert-アミル	シクロヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	1-メチルシクロヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	2-メチルシクロヘキシル
tert-アミル	tert-アミル	2-アダマンチル
tert-アミル	tert-アミル	1-メチル-2-アダマンチル
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-2-アダマンチル
tert-アミル	tert-アミル	フェニル
tert-アミル	tert-アミル	オルトトリル
tert-アミル	tert-アミル	メタトリル
tert-アミル	tert-アミル	パラトリル
tert-アミル	tert-アミル	2, 3-キシリル
tert-アミル	tert-アミル	2, 4-キシリル
tert-アミル	tert-アミル	2, 5-キシリル
tert-アミル	tert-アミル	2, 6-キシリル
tert-アミル	tert-アミル	3, 4-キシリル

[0088] [表4]

表2-2

R ¹	R ²	R ³
tert-アミル	tert-アミル	3, 5-キシリル
tert-アミル	tert-アミル	メシチル
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブチルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブチルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブチルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルフェニル
tert-アミル	tert-アミル	2-ピフェニリル
tert-アミル	tert-アミル	3-ピフェニリル
tert-アミル	tert-アミル	4-ピフェニリル
tert-アミル	tert-アミル	1-ナフチル
tert-アミル	tert-アミル	2-ナフチル
tert-アミル	tert-アミル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル
tert-アミル	tert-アミル	2-メトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	3-メトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	4-メトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブトキシフェニル
tert-アミル	tert-アミル	2-ジメチルアミノフェニル
tert-アミル	tert-アミル	3-ジメチルアミノフェニル
tert-アミル	tert-アミル	4-ジメチルアミノフェニル
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニリル
tert-アミル	tert-アミル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル
tert-アミル	tert-アミル	ベンジル
tert-アミル	tert-アミル	1-フェニルエチル
tert-アミル	tert-アミル	2-フェニルエチル
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルベンジル
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルベンジル
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルベンジル
tert-アミル	tert-アミル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル
tert-アミル	tert-アミル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル
tert-アミル	tert-アミル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル
tert-アミル	tert-アミル	ビニル
tert-アミル	tert-アミル	メタリル
tert-アミル	tert-アミル	1-オクテニル
tert-アミル	tert-アミル	エチニル
tert-アミル	tert-アミル	1-プロピニル
tert-アミル	tert-アミル	1-オクチニル
tert-アミル	tert-アミル	アリル
tert-アミル	tert-アミル	2-オクテニル

[0089] [表5]

表3-1

R ¹	R ²	R ³
1-アダマンチル	1-アダマンチル	水素
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-プロピル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘプチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-オクチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソプロピル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	sec-ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-アミル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-アダマンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロプロピル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロペンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-アダマンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	オルトトリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタトリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	パラトリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 3-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 4-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 5-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 6-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 4-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 5-キシリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メシチル

[0090] [表6]

表3-2

R ¹	R ²	R ³
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブチルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブチルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブチルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ピフェニリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ピフェニリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ピフェニリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-ナフチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ナフチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-メトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブトキシフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ジメチルアミノフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ジメチルアミノフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ベンジル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-フェニルエチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-フェニルエチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルベンジル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルベンジル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルベンジル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ビニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクテニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-プロピニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクチニル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	アリル
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-オクテニル

[0091] [表7]

表4-1

R ¹	R ²	R ³
2-アダマンチル	2-アダマンチル	水素
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-プロピル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘプチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-オクチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソプロピル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	sec-ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-アミル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-アダマンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロプロピル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロペンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-アダマンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	フェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	オルトトリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタトリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	パラトリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 3-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 4-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 5-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 6-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 4-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 5-キシリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メシチル

[0092] [表8]

表4-2

R ¹	R ²	R ³
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブチルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブチルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブチルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ピフェニリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ピフェニリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ピフェニリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-ナフチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ナフチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-メトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブトキシフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ジメチルアミノフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ジメチルアミノフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ベンジル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-フェニルエチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-フェニルエチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルベンジル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルベンジル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルベンジル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ビニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクテニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-プロピニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクチニル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	アリル
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-オクテニル

[0093] 本発明の第1の製造方法の実施態様2、および第2の製造方法の実施態様2において出発化合物として用いられる一般式(IV)



で表されるテトラアリールボレート化合物の具体的な例を表5-表10に例示する。ただし、下記に例示の化合物に限定されるものではない。

[0094] [表9]

表 5

Ar	M
フェニル	リチウム
オルトトリル	リチウム
メタトリル	リチウム
パラトリル	リチウム
2, 3-キシリル	リチウム
2, 4-キシリル	リチウム
2, 5-キシリル	リチウム
2, 6-キシリル	リチウム
3, 4-キシリル	リチウム
3, 5-キシリル	リチウム
メシチル	リチウム
2-tert-ブチルフェニル	リチウム
3-tert-ブチルフェニル	リチウム
4-tert-ブチルフェニル	リチウム
2-メトキシフェニル	リチウム
3-メトキシフェニル	リチウム
4-メトキシフェニル	リチウム
2-tert-ブトキシフェニル	リチウム
3-tert-ブトキシフェニル	リチウム
4-tert-ブトキシフェニル	リチウム

[0095] [表10]

表 6

Ar	M
フェニル	ソディウム
オルトトリル	ソディウム
メタトリル	ソディウム
パラトリル	ソディウム
2, 3-キシリル	ソディウム
2, 4-キシリル	ソディウム
2, 5-キシリル	ソディウム
2, 6-キシリル	ソディウム
3, 4-キシリル	ソディウム
3, 5-キシリル	ソディウム
メシチル	ソディウム
2-tert-ブチルフェニル	ソディウム
3-tert-ブチルフェニル	ソディウム
4-tert-ブチルフェニル	ソディウム
2-メトキシフェニル	ソディウム
3-メトキシフェニル	ソディウム
4-メトキシフェニル	ソディウム
2-tert-ブトキシフェニル	ソディウム
3-tert-ブトキシフェニル	ソディウム
4-tert-ブトキシフェニル	ソディウム

[0096] [表11]

表 7

Ar	M
フェニル	ポタジウム
オルトトリル	ポタジウム
メタトリル	ポタジウム
パラトリル	ポタジウム
2, 3-キシリル	ポタジウム
2, 4-キシリル	ポタジウム
2, 5-キシリル	ポタジウム
2, 6-キシリル	ポタジウム
3, 4-キシリル	ポタジウム
3, 5-キシリル	ポタジウム
メシチル	ポタジウム
2-tert-ブチルフェニル	ポタジウム
3-tert-ブチルフェニル	ポタジウム
4-tert-ブチルフェニル	ポタジウム
2-メトキシフェニル	ポタジウム
3-メトキシフェニル	ポタジウム
4-メトキシフェニル	ポタジウム
2-tert-ブトキシフェニル	ポタジウム
3-tert-ブトキシフェニル	ポタジウム
4-tert-ブトキシフェニル	ポタジウム

[0097] [表12]

表 8

Ar	M
フェニル	マグネシウムクロライド
オルトトリル	マグネシウムクロライド
メタトリル	マグネシウムクロライド
パラトリル	マグネシウムクロライド
2, 3-キシリル	マグネシウムクロライド
2, 4-キシリル	マグネシウムクロライド
2, 5-キシリル	マグネシウムクロライド
2, 6-キシリル	マグネシウムクロライド
3, 4-キシリル	マグネシウムクロライド
3, 5-キシリル	マグネシウムクロライド
メシチル	マグネシウムクロライド
2-tert-ブチルフェニル	マグネシウムクロライド
3-tert-ブチルフェニル	マグネシウムクロライド
4-tert-ブチルフェニル	マグネシウムクロライド
2-メトキシフェニル	マグネシウムクロライド
3-メトキシフェニル	マグネシウムクロライド
4-メトキシフェニル	マグネシウムクロライド
2-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムクロライド
3-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムクロライド
4-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムクロライド

[0098] [表13]

表 9

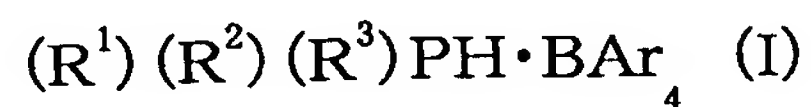
Ar	M
フェニル	マグネシウムブロマイド
オルトトリル	マグネシウムブロマイド
メタトリル	マグネシウムブロマイド
パラトリル	マグネシウムブロマイド
2, 3-キシリル	マグネシウムブロマイド
2, 4-キシリル	マグネシウムブロマイド
2, 5-キシリル	マグネシウムブロマイド
2, 6-キシリル	マグネシウムブロマイド
3, 4-キシリル	マグネシウムブロマイド
3, 5-キシリル	マグネシウムブロマイド
メシチル	マグネシウムブロマイド
2-tert-ブチルフェニル	マグネシウムブロマイド
3-tert-ブチルフェニル	マグネシウムブロマイド
4-tert-ブチルフェニル	マグネシウムブロマイド
2-メトキシフェニル	マグネシウムブロマイド
3-メトキシフェニル	マグネシウムブロマイド
4-メトキシフェニル	マグネシウムブロマイド
2-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムブロマイド
3-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムブロマイド
4-tert-ブトキシフェニル	マグネシウムブロマイド

[0099] [表14]

表10

Ar	M
フェニル	カルシウムクロライド
オルトトリル	カルシウムクロライド
メタトリル	カルシウムクロライド
パラトリル	カルシウムクロライド
2, 3-キシリル	カルシウムクロライド
2, 4-キシリル	カルシウムクロライド
2, 5-キシリル	カルシウムクロライド
2, 6-キシリル	カルシウムクロライド
3, 4-キシリル	カルシウムクロライド
3, 5-キシリル	カルシウムクロライド
メシチル	カルシウムクロライド
2-tert-ブチルフェニル	カルシウムクロライド
3-tert-ブチルフェニル	カルシウムクロライド
4-tert-ブチルフェニル	カルシウムクロライド
2-メトキシフェニル	カルシウムクロライド
3-メトキシフェニル	カルシウムクロライド
4-メトキシフェニル	カルシウムクロライド
2-tert-ブトキシフェニル	カルシウムクロライド
3-tert-ブトキシフェニル	カルシウムクロライド
4-tert-ブトキシフェニル	カルシウムクロライド

[0100] 本発明により製造される一般式(I)；



で表される新規なホスホニウムボレート化合物の具体的な例を表11-1～表18-3に例示する。ただし、下記に例示の化合物に限定されるものではない。

[0101] [表15]

表11-1				
R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	水素	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メチル	フェニル	192-196
tert-ブチル	tert-ブチル	エチル	フェニル	174-188
tert-ブチル	tert-ブチル	n-プロピル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ブチル	フェニル	156-162
tert-ブチル	tert-ブチル	イソブチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	イソペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘキシル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-ペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 2-ジエチル-1-エチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘプチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-オクチル	フェニル	108-113
tert-ブチル	tert-ブチル	イソプロピル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	sec-ブチル	フェニル	184-187
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ヘキシル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ヘキシル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	tert-アミル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1-ジメチルブチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メチル-3-ペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-アダマンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-アダマンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロプロピル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロペンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロヘキシル	フェニル	171-178
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチルシクロヘキシル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチルシクロヘキシル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-アダマンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチル-2-アダマンチル	フェニル	

[0102] [表16]

表11-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-2-ア ダマンチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	フェニル	フェニル	135-140
tert-ブチル	tert-ブチル	オルトトリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メタトリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	パラトリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 3-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 4-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 5-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 6-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 4-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 5-キシリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メシチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブチル フェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブチル フェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブチル フェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エテニルフェニ ル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エテニルフェニ ル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エテニルフェニ ル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ビフェニリル	フェニル	163-174
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ビフェニリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ビフェニリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-ナフチル	フェニル	165-174
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ナフチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1'-ビナフタレ ン-2-イル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メトキシフェニ ル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メトキシフェニ ル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-メトキシフェニ ル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	

[0103] [表17]

表11-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	ベンジル	フェニル	149-158
tert-ブチル	tert-ブチル	1-フェニルエチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-フェニルエチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エテニルベンジル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エテニルベンジル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エテニルベンジル	フェニル	122-132
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	ビニル	フェニル	253-261
tert-ブチル	tert-ブチル	メタリル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクテニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	エチニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-プロピニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクチニル	フェニル	
tert-ブチル	tert-ブチル	アリル	フェニル	148-160
tert-ブチル	tert-ブチル	2-オクテニル	フェニル	
イソプロピル	イソプロピル	イソプロピル	フェニル	194-214
n-ブチル	シクロヘキシル	シクロヘキシル	フェニル	175-180
シクロペンチル	シクロペンチル	シクロペンチル	フェニル	178-187

[0104] [表18]

表12-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	水素	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	メチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	エチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-プロピル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	イソブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	イソペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-ペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 2-ジエチル-1-エチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘプチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	n-オクチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	イソプロピル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	sec-ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	tert-ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	tert-アミル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1, 1-ジメチルブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-メチル-3-ペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-アダマンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-アダマンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロプロピル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロペンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-メチルシクロヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチルシクロヘキシル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-アダマンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-メチル-2-アダマンチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-2-アダマンチル	フェニル	

[0105] [表19]

表12-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	フェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	オルトトリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	メタトリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	パラトリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 3-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 4-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 5-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 6-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3, 4-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3, 5-キシリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	メシチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブチル フェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブチル フェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブチル フェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルフェニ ル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルフェニ ル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルフェニ ル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ビフェニリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ビフェニリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-ビフェニリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-ナフチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ナフチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1, 1'-ビナフタレ ン-2-イル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メトキシフェニ ル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-メトキシフェニ ル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-メトキシフェニ ル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ジメチルアミノ フェニル	フェニル	

[0106] [表20]

表12-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	3-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	ベンジル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-フェニルエチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-フェニルエチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルベンジル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルベンジル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルベンジル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	ビニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	メタリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-オクテニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	エチニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-プロピニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	1-オクチニル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	アリル	フェニル	
tert-アミル	tert-アミル	2-オクテニル	フェニル	

[0107] [表21]

表13-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	水素	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-プロピル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘプチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-オクチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソプロピル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	sec-ブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-ブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-アミル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロプロピル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロペンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-アダマンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル	フェニル	

[0108] [表22]

表13-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	オルトトリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタトリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	パラトリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 3-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 4-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 5-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 6-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 4-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 5-キシリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メシチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブチル フェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブチル フェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブチル フェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エチニルフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エチニルフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エチニルフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ビフェニリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ビフェニリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ビフェニリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-ナフチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ナフチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メトキシフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メトキシフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-メトキシフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	

[0109] [表23]

表13-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ピフェニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ベンジル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-フェニルエチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-フェニルエチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルベンジル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルベンジル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルベンジル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ビニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクテニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-プロピニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクチニル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	アリル	フェニル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-オクテニル	フェニル	

[0110] [表24]

表14-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	水素	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-プロピル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘプチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-オクチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソプロピル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	sec-ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-アミル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロプロピル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロペンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-アダマンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	フェニル	フェニル	

[0111] [表25]

表14-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	オルトトリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタトリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	パラトリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 3-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 4-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 5-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 6-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 4-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 5-キシリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メシチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブチル フェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブチル フェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブチル フェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルフェニ ル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルフェニ ル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルフェニ ル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ビフェニリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ビフェニリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ビフェニリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-ナフチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ナフチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレ ン-2-イル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メトキシフェニ ル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メトキシフェニ ル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-メトキシフェニ ル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブトキシ フェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ジメチルアミノ フェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ジメチルアミノ フェニル	フェニル	

[0112] [表26]

表14-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ベンジル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-フェニルエチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-フェニルエチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルベンジル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルベンジル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルベンジル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ビニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクテニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-プロピニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクチニル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	アリル	フェニル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-オクテニル	フェニル	

[0113] [表27]

表15-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	水素	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メチル	パラトリル	157-166
tert-ブチル	tert-ブチル	エチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-プロピル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	イソブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	イソペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-ペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2,2-ジエチル-1-エチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-ヘプチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	n-オクチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	イソプロピル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	sec-ブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	tert-ブチル	パラトリル	179-201
tert-ブチル	tert-ブチル	tert-アミル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1,1-ジメチルブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メチル-3-ペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1,1,2-トリメチルプロピル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-アダマンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-1-アダマンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロプロピル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロペンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	シクロヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-アダマンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	フェニル	パラトリル	

[0114] [表28]

表15-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	オルトトリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メタトリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	パラトリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 3-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 4-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 5-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2, 6-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 4-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3, 5-キシリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メシチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エチニルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エチニルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エチニルフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ビフェニリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ビフェニリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ビフェニリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-ナフチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ナフチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	

[0115] [表29]

表15-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点°C(分解温度)
tert-ブチル	tert-ブチル	4-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	ベンジル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-フェニルエチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-フェニルエチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-エテニルベンジル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	3-エテニルベンジル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-エテニルベンジル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	ビニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	メタリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクテニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	エチニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-プロピニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	1-オクチニル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	アリル	パラトリル	
tert-ブチル	tert-ブチル	2-オクテニル	パラトリル	
イソプロピル	イソプロピル	イソプロピル	パラトリル	
n-ブチル	シクロヘキシル	シクロヘキシル	パラトリル	
シクロペンチル	シクロペンチル	シクロペンチル	パラトリル	
シクロヘキシル	シクロヘキシル	シクロヘキシル	パラトリル	129-131

[0116] [表30]

表16-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	水素	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	メチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	エチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-プロピル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	イソブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	イソペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-ペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2,2-ジエチル-1-エチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-ヘプチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	n-オクチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	イソプロピル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	sec-ブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	tert-ブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	tert-アミル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1,1-ジメチルブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-メチル-3-ペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1,1,2-トリメチルプロピル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-アダマンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-1-アダマンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロプロピル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロペンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	シクロヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-アダマンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	フェニル	パラトリル	

[0117] [表31]

表16-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	オルトトリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	メタトリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	パラトリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 3-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 4-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 5-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2, 6-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3, 4-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3, 5-キシリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	メシチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブチルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ビフェニリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ビフェニリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-ビフェニリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-ナフチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ナフチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-メトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-tert-ブトキシフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	

[0118] [表32]

表 16-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
tert-アミル	tert-アミル	4-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	ベンジル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-フェニルエチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-フェニルエチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-エテニルベンジル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	3-エテニルベンジル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-エテニルベンジル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	ビニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	メタリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-オクテニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	エチニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-プロピニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	1-オクチニル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	アリル	パラトリル	
tert-アミル	tert-アミル	2-オクテニル	パラトリル	

[0119] [表33]

表17-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	水素	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-プロピル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ブチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソブチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ペンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソペンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘキシル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-ヘプチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	n-オクチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	イソプロピル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	sec-ブチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ペンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ペンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ヘキシル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ヘキシル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-ブチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	tert-アミル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-アダマンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロプロピル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロペンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	シクロヘキシル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-アダマンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	フェニル	パラトリル	

[0120] [表34]

表17-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	オルトトリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタトリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	パラトリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 3-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 4-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 5-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2, 6-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 4-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3, 5-キシリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メシチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブチル フェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブチル フェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブチル フェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ビフェニリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ビフェニリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ビフェニリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-ナフチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ナフチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-メトキシフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-メトキシフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-メトキシフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-tert-ブトキシ フェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-tert-ブトキシ フェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-tert-ブトキシ フェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-ジメチルアミノ フェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-ジメチルアミノ フェニル	パラトリル	

[0121] [表35]

表17-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ベンジル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-フェニルエチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-フェニルエチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-エテニルベンジル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	3-エテニルベンジル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-エテニルベンジル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	ビニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	メタリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクテニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	エチニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-プロピニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	1-オクチニル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	アリル	パラトリル	
1-アダマンチル	1-アダマンチル	2-オクテニル	パラトリル	

[0122] [表36]

表18-1

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	水素	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-プロピル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-ペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 2-ジエチル-1-エチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-ヘプチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	n-オクチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	イソプロピル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	sec-ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	tert-アミル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1-ジメチルブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メチル-3-ペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1, 2-トリメチルプロピル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-アダマンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-1-アダマンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロプロピル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロペンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	シクロヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチルシクロヘキシル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-アダマンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メチル-2-アダマンチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	フェニル	パラトリル	

[0123] [表37]

表18-2

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点°C(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	オルトトリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタトリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	パラトリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 3-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 4-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 5-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2, 6-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 4-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3, 5-キシリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メシチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブチル フェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブチル フェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブチル フェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルフェニ ル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルフェニ ル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルフェニ ル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ビフェニリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ビフェニリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ビフェニリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-ナフチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ナフチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1, 1'-ビナフタレ ン-2-イル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-メトキシフェニ ル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-メトキシフェニ ル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-メトキシフェニ ル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-tert-ブトキシ フェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-tert-ブトキシ フェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-tert-ブトキシ フェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-ジメチルアミノ フェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-ジメチルアミノ フェニル	パラトリル	

[0124] [表38]

表18-3

R ¹	R ²	R ³	Ar	融点℃(分解温度)
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-ジメチルアミノフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-2-ビフェニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	8-ジメチルアミノ-1-ナフチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2'-ジメチルアミノ-1, 1'-ビナフタレン-2-イル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ベンジル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-フェニルエチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-フェニルエチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-エテニルベンジル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	3-エテニルベンジル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-エテニルベンジル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(2-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(3-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	4-(4-エテニルフェニル)ブチル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	ビニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	メタリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクテニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	エチニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-プロピニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	1-オクチニル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	アリル	パラトリル	
2-アダマンチル	2-アダマンチル	2-オクテニル	パラトリル	

[0125] [実施例]

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、本発明のホスホニウムボレート化合物の製造方法、新規なホスホニウムボレート化合物およびその使用方法において、トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートに関する実施例を「実施例A」とし、新規なホスホニウムボレート化合物に関する実施例を「実施例B」とした。

[実施例A-1]

トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分にアルゴン置換した30mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、トリ-tert-ブチルホスフィン8.1g(40ミリモル)およびヘプタン8.1mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してトリ-tert-ブチルホスフィンを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に5規定塩酸8.0ml(40ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。攪拌後、有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、トリ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認し、反応を終了した。反応終了後、分液し、得られた水層をヘプタ

ン8. 1mlで洗浄した。この水層にはトリ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

[0126] 300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15. 1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に、先に得られたトリ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート18. 2gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、トリ-tert-ブチルホスフィン基準で87%であった。

[0127] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることが確認された。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点185–201℃(分解)

(2) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO-d6)

1. 54ppm(d, 27H, $J=15.2\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

5. 23–7. 07ppm(brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)

6. 79ppm(t, 4H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

6. 92ppm(t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

7. 18ppm(hrs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO-d6)

29. 3ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

36. 3ppm(d, $J=28.6\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

121. 4ppm(s, $\text{Ph}-\text{B}$)

125. 2ppm(dd, $J=3.1\text{Hz}$, 5.6Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)

135. 5ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

163. 3ppm(dd, $J=49.4\text{Hz}$, 98.5Hz , Ph_4 級-B)

(4) IRスペクトル(KBr) 2395cm^{-1}

[実施例A-2]

トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

充分にアルゴン置換した30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、トリ-tert-ブチルホスフィン8.1g(40ミリモル)およびヘプタン8.1mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してトリ-tert-ブチルホスフィンを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に4規定硫酸11.0ml(22ミリモル)を加え、 25°C で1時間攪拌した。攪拌後、有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、トリ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認し、反応を終了した。反応終了後、分液し、得られた水層をヘプタン8.1mlで洗浄した。この水層にはトリ-tert-ブチルホスフィン硫酸塩が溶解していると推定される。

[0128] 300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート16.4g(48ミリモル)および水66mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に、先に得られたトリ-tert-ブチルホスフィン硫酸塩の水溶液を加え、 25°C で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに 50°C にて懸濁させ、 25°C に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに 50°C にて懸濁させ、 25°C に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート19.4gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、トリ-tert-ブチルホスフィン基準で93%であった。

[0129] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることが確認された。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点 $185-201^\circ\text{C}$ (分解)

(2) $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(δ in DMSO-d_6)

1. 54ppm(d, 27H, $J=15.2\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C-C-P}$)

5. 23–7. 07ppm (brd, 1H, $\underline{\text{H}}\text{--P}$)

6. 79ppm (t, 4H, $J=7.34\text{Hz}$, $\underline{\text{Ph}}\text{--B}$)

6. 92ppm (t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, $\underline{\text{Ph}}\text{--B}$)

7. 18ppm (brs, 8H, $\underline{\text{Ph}}\text{--B}$)

(3) ^{13}C –NMRスペクトル (δ in DMSO–d₆)

29. 3ppm (s, $\text{H}_3\text{C}\text{--}\underline{\text{C}}\text{--P}$)

36. 3ppm (d, $J=28.6\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}\text{--}\underline{\text{C}}\text{--P}$)

121. 4ppm (s, $\underline{\text{Ph}}\text{--B}$)

125. 2ppm (dd, $J=3.1\text{Hz}$, 5.6Hz , $\underline{\text{Ph}}\text{--B}$)

135. 5ppm (d, $J=1.2\text{Hz}$, $\underline{\text{Ph}}\text{--B}$)

163. 3ppm (dd, $J=49.4\text{Hz}$, 98.5Hz , $\underline{\text{Ph}}\text{4級--B}$)

(4) IRスペクトル (KBr) 2395cm^{-1}

[実施例A–3]

トリ–n–ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例A–1のトリ–tert–ブチルホスフィン8.1g(40ミリモル)をトリ–n–ブチルホスフィン8.1g(40ミリモル)に代えた以外は、実施例A–1と同様に行った。目的とするトリ–n–ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート18.8gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、トリ–n–ブチルホスフィン基準で90%であった。

[0130] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリ–n–ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることが確認された。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点 $114\text{--}116^\circ\text{C}$ (分解)

(2) ^1H –NMRスペクトル (δ in DMSO–d₆)

0. 91ppm (t, 9H, $J=7.15\text{Hz}$, $\underline{\text{H}}_3\text{C}\text{--}(\text{CH}_2)_3\text{--P}$)

1. 33–1. 46ppm (m, 6H, $\text{H}_3\text{C}\text{--}(\underline{\text{CH}}_2)_3\text{--P}$)

1. 48–1. 60ppm (m, 6H, $\text{H}_3\text{C}\text{--}(\underline{\text{CH}}_2)_3\text{--P}$)

2. 10–2. 30ppm (m, 6H, $\text{H}_3\text{C}\text{--}(\underline{\text{CH}}_2)_3\text{--P}$)

5. 34–7. 18ppm (brd, 1H, $\underline{\text{H}}\text{--P}$)

6. 79ppm (t, 4H, $J=7.06\text{Hz}$, Ph-B)

6. 92ppm (t, 8H, $J=7.06\text{Hz}$, Ph-B)

7. 18ppm (brs, 8H, Ph-B)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in DMSO- d_6)

13. 1ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

15. 8ppm (d, $J=46.0\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

23. 0ppm (d, $J=15.5\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

23. 9ppm (d, $J=4.4\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

121. 5ppm (s, Ph-B)

125. 3ppm (dd, $J=2.5\text{Hz}$, 5.0Hz , Ph-B)

135. 7ppm (s, Ph-B)

163. 5ppm (dd, $J=49.1\text{Hz}$, 98.8Hz , Ph4級-B)

(4) IRスペクトル (KBr) 2361cm^{-1}

[実施例A-4]

トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例A-1のトリ-tert-ブチルホスフィン8.1g (40ミリモル)をトリシクロヘキシルホスフィン11.2g (40ミリモル)に代えた以外は、実施例A-1と同様に行った。目的とするトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート21.4gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、トリシクロヘキシルホスフィン基準で89%であった。

[0131] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートであることが確認された。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点 $171-177^\circ\text{C}$ (分解)

(2) ^1H -NMRスペクトル (δ in DMSO- d_6)

1. 17-1.89ppm (m, 30H, シクロヘキシル2級)

2. 43-2.56ppm (m, 3H, シクロヘキシル3級)

5. 76ppm (brd, 1H, $J=470.6\text{Hz}$, H-P)

6. 79ppm (t, 4H, $J=7.34\text{Hz}$, Ph-B)

6. 93ppm(t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, Ph-B)

7. 19ppm(bris, 8H, Ph-B)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO- d_6)

24. 6ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, シクロヘキシル2級)

25. 6ppm(d, $J=13.1\text{Hz}$, シクロヘキシル2級)

26. 9ppm(d, $J=39.8\text{Hz}$, シクロヘキシル3級)

27. 0ppm(d, $J=3.1\text{Hz}$, シクロヘキシル2級)

121. 4ppm(s, Ph-B)

125. 2ppm(dd, $J=3.1\text{Hz}$, 5.6Hz, Ph-B)

135. 5ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, Ph-B)

163. 3ppm(dd, $J=49.1\text{Hz}$, 98.8Hz, Ph4級-B)

(4) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

[実施例A-5]

2-クロロピリジンとオルト-トリルボロニックアシッドから2-オルト-トリルピリジンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、2-クロロピリジン0.568g(5ミリモル)、オルト-トリルボロニックアシッド0.748g(5.5ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.011g(0.05ミリモル)、ポタシウムフルオライド0.959g(17ミリモル)およびテトラヒドロフラン10mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.026g(0.05ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、 25°C で24時間攪拌した。反応終了後、この反応液に10%苛性ソーダ水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-オルト-トリルピリジンを0.711g、収率(モル%:2-クロロピリジン基準)84%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0132] マススペクトル(EI法) M/Z 169(M^+)

[実施例A-6]

4-ブロモトルエンとフェニルマグネシウムクロライドから4-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、パラジウム(II)クロライド0.014g(0.08ミリモル)、トリエチルアミン0.0194g(0.19ミリモル)およびテトラヒドロフラン5.5mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータ0.084g(0.16ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、21℃で30分攪拌した。さらに、4-ブロモトルエン1.368g(8ミリモル)を添加し、21℃で30分攪拌した。さらに、フェニルマグネシウムクロライドの2.2Mテトラヒドロフラン溶液4ml(8.8ミリモル)を21℃で10分かけて滴下し、21℃で2時間攪拌した。反応終了後、この反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液5mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-メチルビフェニルを1.175g、収率(モル%、4-ブロモトルエン基準)87%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0133] マススペクトル(EI法) M/Z 168(M⁺)

[実施例A-7]

ブロモベンゼンと4-ビニルフェニルマグネシウムクロライドから4-ビニルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.0674g(0.3ミリモル)およびテトラヒドロフラン6mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータ0.314g(0.6ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、19℃で30分攪拌した。さらに、ブロモベンゼン4.710g(30ミリモル)を添加し、19℃で30分攪拌した。さらに、4-ビニルフェニル

ルマグネシウムクロライドの1. 25Mテトラヒドロフラン溶液40ml(50ミリモル)を19℃で2時間かけて滴下し、30℃で2時間攪拌した。反応終了後、この反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-ビニルビフェニルを4. 450g、収率(モル%、ブromoベンゼン基準)82%で得た。生成物の確認はマスペクトルにて行った。

[0134] マスペクトル(EI法)M/Z 180(M⁺)

[実施例A-8]

n-ヘプチルクロライドとフェニルマグネシウムクロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0. 027g(0. 12ミリモル)およびN-メチルピロリジノン7mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-4で得られたトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレータ0. 072g(0. 12ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、n-ヘプチルクロライド0. 404g(3ミリモル)を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、フェニルマグネシウムクロライドの2. 2Mテトラヒドロフラン溶液2ml(4. 4ミリモル)を25℃で10分かけて滴下し、25℃で19時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン6ml、飽和塩化アンモニウム水溶液10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1-フェニルヘプタンを0. 435g、収率(モル%、n-ヘプチルクロライド基準)82%で得た。生成物の確認はマスペクトルにて行った。

[0135] マスペクトル(EI法)M/Z 176(M⁺)

[実施例A-9]

4-クロロベンゾニトリルとフェニルジンクロライドから4-シアノビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(

II) アセテート0.022g (0.1ミリモル) およびN-メチルピロリジノン7mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.105g (0.2ミリモル)を空气中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌して反応液を得た。

[0136] 50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、ジंकクロライド1.090g (8ミリモル) およびN-メチルピロリジノン4mlを量り取り、アルゴン置換し、攪拌した。次いで、フェニルマグネシウムクロライドの2.2Mテトラヒドロフラン溶液3.4ml (7.5ミリモル)を25℃で30分かけて滴下し、25℃で30分攪拌した。ここへ、先に得られた反応液を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、4-クロロベンゾニトリル0.688g (5ミリモル)を添加し、120℃で9時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン10ml、飽和塩化アンモニウム水溶液10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-シアノビフェニルを0.670g、収率(モル%、4-クロロベンゾニトリル基準)75%で得た。生成物の確認はマスペクトルにて行った。

[0137] マスペクトル(EI法) M/Z 179(M⁺)

[実施例A-10]

クロロベンゼンとn-ヘプチルジंकクロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II) アセテート0.022g (0.1ミリモル) およびN-メチルピロリジノン7mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.105g (0.2ミリモル)を空气中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌して反応液を得た。

[0138] 50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、ジंकクロライド1.090g (8ミリモル) およびN-メチルピロリジノン4mlを量り取り、アルゴン置換し、攪拌した。次いで、n-ヘプチルマグネシウムクロライドの2Mテトラヒドロフラン溶液3.5ml (7ミリモル)を25℃で30分かけて滴下し、25℃で30分攪拌した。

ここへ、先に得られた反応液を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、クロロベンゼン0.558g(5ミリモル)を添加し、120℃で16時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン10ml、飽和塩化アンモニウム水溶液10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1-フェニルヘプタンを0.684g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)78%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0139] マススペクトル(EI法)M/Z 176(M⁺)

[実施例A-11]

2-クロロトルエンとトリ-n-ブチルフェニル錫から2-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレーの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.045g(0.2ミリモル)、セシウムフルオライド1.337g(8.8ミリモル)および1,4-ジオキサン4mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレー0.418g(0.8ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、2-クロロトルエン0.506g(4ミリモル)およびトリ-n-ブチルフェニル錫1.391g(4.2ミリモル)を添加し、95℃で18時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン10ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-メチルビフェニルを0.508g、収率(モル%、2-クロロトルエン基準)76%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0140] マススペクトル(EI法)M/Z 168(M⁺)

[実施例A-12]

2-ブロモトルエンとトリ-n-ブチルフェニル錫から2-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレーの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.045g(0.2ミリモル)、セシウムフルオライド1.337g(8.8ミリモル)およびN-メチルピロリジノン4mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A

-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.418g(0.8ミリモル)を空气中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、2-ブロモトルエン0.684g(4ミリモル)およびトリ-n-ブチルフェニル錫1.391g(4.2ミリモル)を添加し、40℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン10ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-メチルビフェニルを0.495g、収率(モル%、2-ブロモトルエン基準)74%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0141] マススペクトル(EI法)M/Z 168(M⁺)

[実施例A-13]

4-ジメチルアミノブロモベンゼンとメチルメタクリレートから(E)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、4-ジメチルアミノブロモベンゼン1.000g(5ミリモル)、メチルメタクリレート1.001g(10ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0.011g(0.012ミリモル)、ジシクロヘキシルメチルアミン1.074g(5.5ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.026g(0.05ミリモル)を空气中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で25時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン5ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、(E)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルを0.951g、収率(モル%、4-ジメチルアミノブロモベンゼン基準)87%で得た。生成物の確認は¹Hおよび¹³C-NMRにて行った。

(1) ¹H-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

2. 15ppm(s, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{C}$)

2. 98ppm(s, 6H, $\underline{\text{H}}_3\text{CN}$)

3. 78ppm(s, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{CO}$)

6. 69ppm(d, J=8. 8Hz, 2H, リングプロトン)

7. 37ppm(d, J=8. 8Hz, 2H, リングプロトン)

7. 62ppm(s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{)$

(2) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

14. 2, 40. 1, 51. 8, 111. 6, 123. 1, 123. 7, 131. 6, 139. 4, 150. 3, 16

9. 8ppm

[実施例A-14]

4'-クロロアセトフェノンとスチレンから(トランス)-4-アセチルスチルベンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、4'-クロロアセトフェノン0. 773g(5ミリモル)、スチレン1. 042g(10ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0. 034g(0. 038ミリモル)、ジシクロヘキシルメチルアミン1. 074g(5. 5ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0. 078g(0. 15ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で37時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン5ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、(トランス)-4-アセチルスチルベンを0. 834g、収率(モル%、4'-クロロアセトフェノン基準)75%で得た。生成物の確認はマスペクトル、 ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1) マスペクトル(EI法) M/Z 222(M^+)

(2) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

2. 60ppm(s, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}$)

7. 11ppm(d, J=16. 5Hz, 1H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{)$

7. 22ppm(d, J=16. 5Hz, 1H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{)$

7. 24-40ppm(m, 3H, リングプロトン)

7. 53ppm(d, J=7. 2Hz, 2H, リングプロトン)

7. 57ppm(d, J=8. 7Hz, 2H, リングプロトン)

7. 94ppm(d, J=8. 7Hz, 2H, リングプロトン)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

26. 9, 126. 6, 126. 9, 127. 5, 128. 4, 128. 9, 129. 0, 131. 5, 136. 0, 136. 8, 142. 1, 197. 5ppm

[実施例A-15]

2-クロロメターキシレンとメチルメタクリレートから(E)-3-(2, 6-ジメチルフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、2-クロロメターキシレン0. 703g(5ミリモル)、メチルメタクリレート1. 001g(10ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0. 034g(0. 038ミリモル)、ジシクロヘキシルメチルアミン1. 074g(5. 5ミリモル)および1, 4-ジオキサン5mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0. 078g(0. 15ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、120℃で37時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン5ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、(E)-3-(2, 6-ジメチルフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルを0. 774g、収率(モル%、2-クロロメターキシレン基準)76%で得た。生成物の確認は ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

1. 71ppm(d, J=1. 1Hz, 3H, $\underline{\text{H}}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$)

2. 18ppm(s, 6H, $\underline{\text{H}}_2\text{C}$)

3. 84ppm(s, 3H, $\underline{\text{H}}_2\text{CO}$)

7. 00-7. 15ppm(m, 3H, リングプロトン)

7. 66ppm(s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{CH}_2$)

(2) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

13. 6, 19. 9, 51. 8, 127. 2, 127. 3, 130. 3, 135. 0, 135. 2, 139. 0, 16
8. 2ppm

[実施例A-16]

ブロモベンゼンとフェニルアセチレンからジフェニルアセチレンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った
場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0. 034g(0. 15ミリモル)、銅(I)アイオダイド0. 019g(0. 1ミリモル)、ジシクロヘキシルアミン1. 088g(6ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータ0. 157g(0. 3ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で30分攪拌した。さらに、ブロモベンゼン0. 785g(5ミリモル)およびフェニルアセチレン1. 021g(10ミリモル)を添加し、30℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン10ml、トルエン5ml、飽和食塩水15mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、ジフェニルアセチレンを0. 880g、収率(モル%、ブロモベンゼン基準)99%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0142] マススペクトル(EI法)M/Z 178(M⁺)

[実施例A-17]

ブロモベンゼンとフェニルアセチレンからジフェニルアセチレンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った
場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0. 034g(0. 15ミリモル)、ジシクロヘキシルアミン1. 088g(6ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータ0. 157g(0. 3ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で30分攪拌した。さらに、ブロモベンゼン0. 785g(5ミリモル)およびフェニルアセチレン0

. 613g (6ミリモル)を添加し、30℃で14時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン10ml、トルエン5ml、飽和食塩水15mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、ジフェニルアセチレンを0.840g、収率(モル%、ブロモベンゼン基準)94%で得た。生成物の確認はマスペクトルにて行った。

[0143] マスペクトル(EI法)M/Z 178(M⁺)

[実施例A-18]

4-ブロモベンズアルデヒドとトリメチルシリルアセチレンから4-[(トリメチルシリル)エチニル]ベンズアルデヒドの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.034g(0.15ミリモル)、銅(I)アイオダイド0.019g(0.1ミリモル)、ジシクロヘキシルアミン1.088g(6ミリモル)およびテトラヒドロフラン9mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で30分攪拌した。さらに、4-ブロモベンズアルデヒド0.925g(5ミリモル)およびトリメチルシリルアセチレン0.589g(6ミリモル)を添加し、30℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン10ml、トルエン5ml、飽和食塩水15mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-[(トリメチルシリル)エチニル]ベンズアルデヒドを0.893g、収率(モル%、4-ブロモベンズアルデヒド基準)88%で得た。生成物の確認は¹Hおよび¹³C-NMRにて行った。

(1) ¹H-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

0.26ppm(s, 9H, H₃C)

7.59ppm(d, J=8.1Hz, 2H, リングプロトン)

7.81ppm(d, J=8.1Hz, 2H, リングプロトン)

9.99ppm(s, 1H, HC)

(2) ¹³C-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

-0.2, 99.0, 103.8, 129.3, 129.4, 132.5, 135.6, 191.4ppm

[実施例A-19]

4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリンと2-メチル-3-ブチン-2-オールから4-(N, N-ジメチルアミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.034g(0.15ミリモル)、銅(I)アイオダイド0.019g(0.1ミリモル)、ジシクロヘキシルアミン1.088g(6ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で30分攪拌した。さらに、4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン1.000g(5ミリモル)および2-メチル-3-ブチン-2-オール0.505g(6ミリモル)を添加し、30℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン10ml、トルエン5ml、飽和食塩水15mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-(N, N-ジメチルアミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールを0.876g、収率(モル%、4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン基準)86%で得た。生成物の確認はマスペクトル、¹Hおよび¹³C-NMRにて行なった。

(1)マスペクトル(EI法)M/Z 203(M⁺)

(2)¹H-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

1. 58ppm(s, 6H, H₃CC)

2. 86ppm(s, 6H, H₃CN)

3. 38ppm(s, 1H, HO)

6. 54ppm(d, J=9.0Hz, 2H, リングプロトン)

7. 76ppm(d, J=9.0Hz, 2H, リングプロトン)

(3)¹³C-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

31.4, 39.8, 65.0, 82.4, 91.6, 109.6, 111.6, 132.3, 149.7ppm

[実施例A-20]

1-ブロモ-4-フルオロベンゼンと2-メチル-3-ブチン-2-オールから(4-フルオロフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.034g(0.15ミリモル)、ジシクロヘキシルアミン1.088g(6ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータ0.157g(0.3ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で30分攪拌した。さらに、1-ブロモ-4-フルオロベンゼン0.875g(5ミリモル)および2-メチル-3-ブチン-2-オール0.505g(6ミリモル)を添加し、30℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン10ml、トルエン5ml、飽和食塩水15mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、(4-フルオロフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールを0.864g、収率(モル%、1-ブロモ-4-フルオロベンゼン基準)97%で得た。生成物の確認は ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

- 1. 59ppm(s, 6H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}$)
- 3. 41ppm(s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{O}$)
- 6. 88-6. 95ppm(m, 2H, リングプロトン)
- 7. 30-7. 36ppm(m, 2H, リングプロトン)

(2) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

31. 5, 65. 3, 80. 8, 93. 6, 115. 3(d, $J=21.8\text{Hz}$), 122. 1(d, $J=492.3\text{Hz}$), 133. 3(d, $J=8.7\text{Hz}$), 162. 2(d, $J=249.2\text{Hz}$) ppm

[実施例A-21]

クロロベンゼンとプロピオフェノンから1, 2-ジフェニル-1-プロパノンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った

場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.022g(0.1ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド0.721g(7.5ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.052g(0.1ミリモル)を空气中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、22℃で30分攪拌した。さらに、クロロベンゼン0.563g(5ミリモル)を添加し、22℃で30分攪拌した。さらに、プロピオフェノン0.738g(5.5ミリモル)を添加し、70℃で6時間攪拌した。反応終了後、この反応液に水2.5mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1,2-ジフェニル-1-プロパノンを0.814g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)77%で得た。生成物の確認はマスペクトル、¹Hおよび¹³C-NMRにて行った。

(1)マスペクトル(EI法)M/Z 210(M⁺)

(2)¹H-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

1. 54ppm(d, J=6.8Hz, 3H, H₃C)

4. 70ppm(q, J=6.8Hz, 1H, HC)

7. 17-7. 23ppm(m, 1H, Ph)

7. 29-7. 30ppm(m, 4H, Ph)

7. 37-7. 40ppm(m, 2H, Ph)

7. 48ppm(t, J=7.3Hz, 1H, Ph)

7. 95ppm(d, J=7.3Hz, 2H, Ph)

(3)¹³C-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

19. 6, 47. 9, 127. 0, 127. 8, 128. 5, 128. 8, 129. 0, 132. 3, 136. 5, 141. 6, 200. 3ppm

[実施例A-22]

プロモベンゼンとプロピオフェノンから1,2-ジフェニル-1-プロパノンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.011g(0.05ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド1.442g(15ミリモル)およびテトラヒドロフラン10mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.026g(0.05ミリモル)を空气中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、ブロモベンゼン1.570g(10ミリモル)を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、プロピオフェノン1.476g(11ミリモル)を添加し、25℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液に水5mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1,2-ジフェニル-1-プロパノンを2.065g、収率(モル%、ブロモベンゼン基準)98%で得た。生成物の確認はマスペクトル、 ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1) マスペクトル(EI法) M/Z 210(M^+)

(2) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

1. 54ppm(d, $J=6.8\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}$)

4. 70ppm(q, $J=6.8\text{Hz}$, 1H, $\underline{\text{H}}\text{C}$)

7. 17–7. 23ppm(m, 1H, $\underline{\text{Ph}}$)

7. 29–7. 30ppm(m, 4H, $\underline{\text{Ph}}$)

7. 37–7. 40ppm(m, 2H, $\underline{\text{Ph}}$)

7. 48ppm(t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H, $\underline{\text{Ph}}$)

7. 95ppm(d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, $\underline{\text{Ph}}$)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

19. 6, 47. 9, 127. 0, 127. 8, 128. 5, 128. 8, 129. 0, 132. 3, 136. 5, 141. 6, 200. 3ppm

[実施例A-23]

クロロベンゼンとジ-tert-ブチルマロネートからジ-tert-ブチルフェニルマロネートの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.013g(0.06ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド0.317g(3.3ミリモル)およびジオキサン9mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.031g(0.06ミリモル)を空气中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、クロロベンゼン0.338g(3ミリモル)を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、ジ-tert-ブチルマロネート0.714g(3.3ミリモル)を添加し、100℃で12時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン9ml、水9mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、ジ-tert-ブチルフェニルマロネートを0.745g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)85%で得た。生成物の確認は ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

1. 47ppm(s, 18H, H_3C)

4. 44ppm(s, 1H, HC)

7. 33–7. 40ppm(m, 5H, Ph)

(2) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

27. 9, 60. 1, 81. 9, 127. 8, 128. 4, 129. 3, 133. 5, 167. 4ppm

[実施例A-24]

クロロベンゼンとエチルシアノアセテートからエチル-2-フェニルシアノアセテートの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.022g(0.1ミリモル)、ソディウムホスフェート2.459g(15ミリモル)およびトルエン15mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.105g(0.2ミリモル)を空气中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、クロロベンゼン0.563g(5ミリモル)を添加し、25℃で30分攪拌した。さ

らに、エチルシアノアセテート0.622g(5.5ミリモル)を添加し、100℃で12時間攪拌した。反応終了後、この反応液に水5mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、エチル-2-フェニルシアノアセテートを0.501g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)53%で得た。生成物の確認はマスペクトル、 ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1)マスペクトル(EI法) M/Z 189(M^+)

(2) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

1. 29ppm(t, $J=7.2\text{Hz}$, 3H, H_3C)

4. 21-4.29ppm(m, 2H, H_2C)

4. 73ppm(s, 1H, HC)

7. 42-7.49ppm(m, 5H, Ph)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

13.9, 43.7, 63.3, 115.7, 127.9, 129.2, 129.3, 130.0, 165.0ppm

[実施例A-25]

クロロベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

100mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、クロロベンゼン5.403g(48ミリモル)、ジフェニルアミン6.769g(40ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド4.613g(48ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.002g(0.01ミリモル)およびキシレン5mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.021g(0.04ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、100-120℃で10時間攪拌した。反応終了後、この反応液にキシレン45ml、飽和食塩水50mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、トリフェニルアミンを9.008g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)92%で得た。融点125-126℃であった。

[実施例A-26]

2-クロロトルエンとソディウム-tert-ブトキシドからtert-ブチル-2-メチルフェニル
エーテルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った
場合)

100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、2-クロロトルエン6.330g(50ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド5.766g(60ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.112g(0.5ミリモル)およびキシレン50mlを量り取り、フラスコ内で攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータ0.784g(1.5ミリモル)を空気中で計量し、フラスコ内に添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、125℃で3時間攪拌した。反応終了後、この反応液に水10mlを添加し、分液した。有機層を蒸留により精製し、tert-ブチル-2-メチルフェニルエーテルを7.695g、収率(モル%、2-クロロトルエン基準)94%で得た。沸点75℃/9Torr。

[実施例A-27]

2-クロロトルエンと2-メトキシ-4-メチルフェノールから2-メトキシ-4,2'-ジメチル
フェニルエーテルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った
場合)

200mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、60重量%のソディウムハイドライド1.920g(48ミリモル)およびトルエン50mlを量り取り、アルゴン置換し、攪拌した。さらに、2-メトキシ-4-メチルフェノール6.632g(48ミリモル)を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、2-クロロトルエン5.064g(40ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.449g(2ミリモル)を添加し、攪拌した。さらに、実施例A-1で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレータ1.045g(2ミリモル)を空気中で計量し、添加し、104℃で9時間攪拌した。反応終了後、この反応液に飽和食塩水50mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-メトキシ-4,2'-ジメチルフェニルエーテルを6.803g、収率(モル%、2-クロロトルエン基準)75%で得た。生成物の確認はマススペクトル、¹Hおよび¹³C-NMRに

て行った。

(1) マススペクトル(EI法) M/Z 228 (M^+)

(2) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

2. 32ppm(s, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}$)

2. 34ppm(s, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}$)

3. 84ppm(s, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{CO}$)

6. 68–6. 81ppm(m, 4H, リングプロトン)

6. 95–7. 22ppm(m, 3H, リングプロトン)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

16. 2, 21. 2, 56. 0, 113. 7, 117. 1, 117. 2, 119. 3, 121. 3, 122. 8, 126. 8, 131. 1, 133. 7, 143. 8, 150. 5, 155. 8ppm

[実施例B-1]

ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

充分にアルゴン置換した30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン6. 4g(40ミリモル)およびヘプタン6. 4mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してジ-tert-ブチルメチルホスフィンを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に5規定塩酸8. 0ml(40ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン6. 4mlで洗浄した。この水層には、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

[0144] 300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15. 1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたジ-tert-ブチルメチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノー

ル100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート17.1gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン基準で89%であった。

[0145] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点192–196°C (分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO-d6)

1. 33ppm(d, 18H, $J=16.7\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

1. 83ppm(d, 3H, $J=13.6\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$)

5. 27–7.18ppm(brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)

6. 80ppm(t, 4H, $J=7.15\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

6. 93ppm(t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

7. 20ppm(brs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO-d6)

–3.2ppm(d, $J=43.5\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$)

26.0ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

30.8ppm(d, $J=37.9\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

121.4ppm(s, $\text{Ph}-\text{B}$)

125.2ppm(dd, $J=2.5\text{Hz}$, 5.6Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)

135.5ppm(d, $J=1.9\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

163.3ppm(dd, $J=49.4\text{Hz}$, 98.5Hz , $\text{Ph}_4\text{C}-\text{B}$)

[実施例B-2]

ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分にアルゴン置換した30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)およびヘプタン6.4mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してジ-tert-ブチルメチルホスフィンを溶解させ

た。攪拌を継続しながら、その溶液に4規定硫酸11.0ml(22ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン6.4mlで洗浄した。この水層には、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン硫酸塩が溶解していると推定される。

[0146] 300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラパラートリルボレート19.1g(48ミリモル)、テトラヒドロフラン100mlおよびトルエン100mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラパラートリルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたジ-tert-ブチルメチルホスフィン硫酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取し、トルエン200mlで洗浄した。得られた結晶を水200mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、水200mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール200mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール200mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラパラートリルボレート17.2gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルメチルホスフィン基準で80%であった。

[0147] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラパラートリルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点157–166℃(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)

1. 32ppm(d, 18H, $J=16.5\text{Hz}$, $\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

1. 81ppm(d, 3H, $J=13.6\text{Hz}$, $\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{P}$)

2. 15ppm(s, 12H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

5. 18–7.08ppm(brd, 1H, $\underline{\text{H}}-\text{P}$)

6. 72ppm(t, 8H, $J=7.70\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

7. 05ppm(bris, 8H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in DMSO-d6)

- 3. 2ppm (d, $J=45.4\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{P}$)
- 20. 8ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
- 26. 1ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
- 30. 8ppm (d, $J=37.9\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
- 126. 0ppm (dd, $J=2.5\text{Hz}, 5.6\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
- 129. 0ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ 4級-B)
- 135. 5ppm (d, $J=1.2\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
- 160. 2ppm (dd, $J=49.7\text{Hz}, 98.8\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ 4級-B)

[実施例B-3]

トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレートの製造

実施例B-2のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン8.1g(40ミリモル)に代えた以外、同様に行った。目的とするトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート19.0gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、トリ-tert-ブチルホスフィン基準で82%であった。

[0148] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点179–201°C (分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル (δ in DMSO-d6)

- 1. 49ppm (d, 27H, $J=15.2\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
- 2. 15ppm (s, 12H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
- 5. 23–7. 07ppm (brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)
- 6. 72ppm (t, 8H, $J=7.70\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)
- 7. 05ppm (brs, 8H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in DMSO-d6)

- 20. 8ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

29. 3ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

36. 3ppm(d, $J=28.6\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

125. 9ppm(dd, $J=2.5\text{Hz}$, 5.6Hz , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

129. 0ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ 4級-B)

135. 5ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}$)

160. 2ppm(dd, $J=49.7\text{Hz}$, 99.4Hz , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ 4級-B)

[実施例B-4]

ジ-tert-ブチルエチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例B-1のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)をジ-tert-ブチルエチルホスフィン7.0g(40ミリモル)に代えた以外、同様に行った。目的とするジ-tert-ブチルエチルホスホニウムテトラフェニルボレート15.8gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルエチルホスフィン基準で80%であった。

[0149] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチルエチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点 $174-188^{\circ}\text{C}$ (分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO- d_6)

1. 30ppm(dt, 3H, $J=18.7, 7.70\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$)

1. 38ppm(d, 18H, $J=16.1\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

2. 33-2.39ppm(m, 2H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$)

5. 92ppm(brd, 1H, $J=466.6\text{Hz}$, $\text{H}-\text{P}$)

6. 79ppm(t, 4H, $J=7.15\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

6. 93ppm(t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

7. 19ppm(brs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO- d_6)

7. 0ppm(d, $J=41.0\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$)

11. 0ppm(d, $J=6.2\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}$)

26. 3ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 32. 2ppm(d, $J=35.4\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 121. 5ppm(s, $\text{Ph}-\text{B}$)
 125. 2ppm(dd, $J=3.1\text{Hz}$, 5.6Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)
 135. 5ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 163. 3ppm(dd, $J=49.5\text{Hz}$, 98.5Hz , $\text{Ph}_4\text{級}-\text{B}$)

[実施例B-5]

n-ブチルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例B-1のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)をn-ブチルジ-tert-ブチルホスフィン8.1g(40ミリモル)に代えた以外、同様に行った。目的とするn-ブチルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート15.9gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、n-ブチルジ-tert-ブチルホスフィン基準で76%であった。

[0150] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、n-ブチルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点156–162°C(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)

- 0.93ppm(t, 3H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)
 1.40ppm(d, 18H, $J=16.1\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
 1.43–1.51ppm(m, 2H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)
 1.59–1.61ppm(m, 2H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)
 2.28–2.38ppm(m, 2H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)
 5.21–7.18ppm(brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)
 6.79ppm(t, 4H, $J=7.15\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 6.92ppm(t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
 7.18ppm(bris, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in DMSO- d_6)12. 8ppm (d, $J=40.4\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{P}$)13. 2ppm (s, $\text{H}_3\underline{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)23. 0ppm (d, $J=13.1\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{P}$)26. 3ppm (s, $\text{H}_3\underline{\text{C}}-\text{C}-\text{P}$)28. 5ppm (d, $J=5.6\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)32. 1ppm (d, $J=35.4\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)121. 4ppm (s, $\text{Ph}-\text{B}$)125. 2ppm (dd, $J=2.5\text{Hz}$, 5.6Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)135. 5ppm (d, $J=1.2\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)163. 4ppm (dd, $J=49.4\text{Hz}$, 98.5Hz , $\text{Ph4級}-\text{B}$)

[実施例B-6]

sec-ブチルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド7.2g(40ミリモル)、塩化銅(I)0.040g(0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを量り取った。このフラスコ内に、あらかじめsec-ブチルクロライド4.8g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)とからテトラヒドロフラン20g中で調製しておいたsec-ブチルマグネシウムクロライド溶液を内温10〜20℃で1時間かけて滴下した。その後、20〜30℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水11.8mlで洗浄した。

[0151] 十分にアルゴン置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、先に得られたsec-ブチルジ-tert-ブチルホスフィンの溶液を量り取り、その溶液に5規定塩酸8.0ml(40ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、sec-ブチルジ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.0mlで洗浄した。この水層には、sec-ブチルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15.1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたsec-ブチルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするsec-ブチルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート15.7gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で75%であった。

[0152] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、sec-ブチルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点184–187℃(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)

1. 03ppm(t, 3H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)

1. 38–1.44ppm(m, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{P}$)

1. 41ppm(d, 9H, $J=16.0\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

1. 45ppm(d, 9H, $J=15.8\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

1. 64–1.78ppm(m, 1H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)

1. 81–1.93ppm(m, 1H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)

2. 73–2.76ppm(m, 1H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}$)

5. 22–7. 19ppm(brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)

6. 79ppm(t, 4H, $J=7.14\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

6. 93ppm(t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

7. 19ppm(bris, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)

12. 3ppm(d, $J=11.2\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{CH}}-\text{P}$)
 15. 2ppm(d, $J=2.5\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}-\text{P}$)
 26. 5ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}-\text{P}$)
 27. 1ppm(d, $J=34.9\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}-\text{P}$)
 27. 4ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 27. 8ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 33. 8ppm(d, $J=32.3\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 34. 2ppm(d, $J=31.1\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)
 121. 5ppm(s, $\underline{\text{Ph}}-\text{B}$)
 125. 2ppm(dd, $J=3.1\text{Hz}$, 5.6Hz , $\underline{\text{Ph}}-\text{B}$)
 135. 5ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, $\underline{\text{Ph}}-\text{B}$)
 163. 3ppm(dd, $J=49.4\text{Hz}$, 98.5Hz , $\underline{\text{Ph}}_4\text{級}-\text{B}$)

[実施例B-7]

シクロヘキシルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド7.2g(40ミリモル)、塩化銅(I)0.040g(0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを量り取った。このフラスコ内に、あらかじめシクロヘキシルクロライド6.2g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)からテトラヒドロフラン19g中で調製しておいたシクロヘキシルマグネシウムクロライド溶液を内温10〜20℃で1時間かけて滴下した。その後、20〜30℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水11.8mlで洗浄した。

- [0153] 十分にアルゴン置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、先に得られたシクロヘキシルジ-tert-ブチルホスフィンの溶液を量り取り、5規定塩酸8.8ml(44ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、シクロヘキシルジ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.8mlで洗浄した。この水層には、シ

クロヘキシルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート16.4g(48ミリモル)および水66mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたシクロヘキシルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25°Cで3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50°Cにて懸濁させ、25°Cに冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50°Cにて懸濁させ、25°Cに冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするシクロヘキシルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート15.8gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で72%であった。

[0154] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、シクロヘキシルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点171–178°C(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2390cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)

1. 16–1.35ppm(m, 3H, シクロヘキシル2級)

1.38ppm(d, 18H, $J=15.8\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

1.62–1.75ppm(m, 5H, シクロヘキシル2級)

1.83–2.03ppm(m, 2H, シクロヘキシル2級)

2.60–2.72ppm(m, 1H, シクロヘキシル3級)

5.75ppm(brd, 1H, $J=462.3\text{Hz}$, $\text{H}-\text{P}$)

6.80ppm(t, 4H, $J=7.15\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

6.94ppm(t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

7.22ppm(bris, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)

24.7ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, シクロヘキシル2級)

26. 2ppm(d, $J=11.8\text{Hz}$, シクロヘキシル2級)
27. 6ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
28. 9ppm(d, $J=3.7\text{Hz}$, シクロヘキシル2級)
30. 8ppm(d, $J=34.2\text{Hz}$, シクロヘキシル3級)
34. 0ppm(d, $J=31.7\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
121. 5ppm(s, $\text{Ph}-\text{B}$)
125. 3ppm(dd, $J=2.5\text{Hz}$, 5.6Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)
135. 6ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
163. 4ppm(dd, $J=49.4\text{Hz}$, 98.5Hz , $\text{Ph}_4\text{級}-\text{B}$)

[実施例B-8]

ジ-tert-ブチル-n-オクチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド7.2g(40ミリモル)、塩化銅(I)0.040g(0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを量り取った。このフラスコ内に、あらかじめn-オクチルクロライド7.7g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)からテトラヒドロフラン17g中で調製しておいたn-オクチルマグネシウムクロライド溶液を内温10〜20℃で1時間かけて滴下した。その後、20〜30℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水11.8mlで洗浄した。

- [0155] 十分にアルゴン置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、先に得られたジ-tert-ブチル-n-オクチルホスフィンの溶液を量り取り、5規定塩酸8.8ml(44ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチル-n-オクチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.8mlで洗浄した。この水層には、ジ-tert-ブチル-n-オクチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート16.4g(48ミリモル)および水66mlを仕込み、フラスコ内で攪

拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたジ-tert-ブチル-n-オクチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするジ-tert-ブチル-n-オクチルホスホニウムテトラフェニルボレート17.4gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で75%であった。

[0156] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチル-n-オクチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点108–113℃(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm⁻¹

(3) ¹H-NMRスペクトル(δ in DMSO-d6)

0.86ppm(t, 3H, J=5.87Hz, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

1.27ppm(bris, 10H, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

1.39ppm(d, 18H, J=16.1Hz, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

1.60–1.71ppm(m, 2H, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

2.25–2.35ppm(m, 2H, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

5.20–7.19ppm(brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)

6.79ppm(t, 4H, J=7.15Hz, $\text{Ph}-\text{B}$)

6.92ppm(t, 8H, J=7.25Hz, $\text{Ph}-\text{B}$)

7.19ppm(bris, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

(4) ¹³C-NMRスペクトル(δ in DMSO-d6)

13.8ppm(d, J=40.0Hz, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{P}$)

13.9ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

22.0ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)

26.3ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

26. 5ppm(d, $J=6.2\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{CH}}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{P}$)

28. 2ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-(\underline{\text{CH}}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)

28. 4ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-(\underline{\text{CH}}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)

29. 8ppm(d, $J=11.8\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

31. 1ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-(\underline{\text{CH}}_2)_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)

32. 1ppm(d, $J=35.4\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}-\text{P}$)

121. 4ppm(s, Ph-B)

125. 2ppm(dd, $J=2.5\text{Hz}$, 5.6Hz , Ph-B)

135. 5ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, Ph-B)

163. 3ppm(dd, $J=49.0\text{Hz}$, 98.5Hz , Ph4級-B)

[実施例B-9]

ジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例B-1のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)をジ-tert-ブチルフェニルホスフィン8.9g(40ミリモル)に代えた以外、同様に行った。目的とするジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート17.8gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン基準で82%であった。

[0157] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点 $135-140^\circ\text{C}$ (分解温度)

(2) IRスペクトル (KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル (δ in DMSO- d_6)

1. 40ppm(d, 18H, $J=16.7\text{Hz}$, $\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

6. 76-7.95ppm(brd, 1H, H-P)

6. 79ppm(t, 4H, $J=7.15\text{Hz}$, Ph-B)

6. 92ppm(t, 8H, $J=7.54\text{Hz}$, Ph-B)

7. 19ppm(bris, 8H, Ph-B)

7. 70ppm(t, 2H, $J=7.70\text{Hz}$, Ph-P)

7. 83ppm(t, 1H, J=7. 89Hz, Ph-P)

7. 92ppm(t, 2H, J=7. 89Hz, Ph-P)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)

27. 0ppm(s, H₃C-C-P)

33. 3ppm(d, J=31. 7Hz, H₃C-C-P)

121. 5ppm(s, Ph-B)

125. 3ppm(dd, J=3. 1Hz, 5. 6Hz, Ph-B)

126. 6ppm(s, Ph-P)

128. 3ppm(s, Ph4級-P)

130. 0ppm(d, J=11. 2Hz, Ph-P)

133. 3ppm(s, Ph-P)

135. 5ppm(d, J=1. 2Hz, Ph-B)

163. 4ppm(dd, J=49. 4Hz, 98. 5Hz, Ph4級-B)

[実施例B-10]

2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

充分にアルゴン置換した50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィン11. 9g(40ミリモル)およびヘプタン11. 9mlを量り取り、フラスコ内で攪拌して2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィンを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に5規定塩酸12. 0ml(60ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン11. 9mlで洗浄した。この水層には、2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

[0158] 300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート22. 6g(66ミリモル)および水90mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られた2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン10

0mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とする2-ビフェニルルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート19.3gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、2-ビフェニルルジ-tert-ブチルホスフィン基準で78%であった。

[0159] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、2-ビフェニルルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点163–174℃(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO- d_6)

1. 26ppm(d, 18H, $J=17.1\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

6. 77–7. 96ppm(brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)

6. 80ppm(t, 4H, $J=7.06\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

6. 94ppm(t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

7. 18–7. 21ppm(m, 2H, 2-ビフェニル)

7. 28ppm(brs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

7. 45–7. 47ppm(m, 4H, 2-ビフェニル)

7. 62ppm(d, 1H, $J=7.52\text{Hz}$, 2-ビフェニル)

7. 72ppm(d, 1H, $J=7.61\text{Hz}$, 2-ビフェニル)

7. 93ppm(d, 1H, $J=8.63\text{Hz}$, 2-ビフェニル)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO- d_6)

27. 3ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

34. 2ppm(d, $J=30.5\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

121. 5ppm(s, $\text{Ph}-\text{B}$)

125. 3ppm(dd, $J=2.5\text{Hz}$, 5.6Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)

126. 5ppm(s, 2-ビフェニル)

128. 2ppm(s, 2-ビフェニル)

- 128. 6ppm(s, 2-ビフェニル)
- 128. 8ppm(s, 2-ビフェニル)
- 129. 3ppm(s, 2-ビフェニル)
- 132. 2ppm(d, J=8. 1Hz, 2-ビフェニル)
- 133. 0ppm(d, J=17. 4Hz, 2-ビフェニル)
- 134. 0ppm(s, 2-ビフェニル4級)
- 135. 6ppm(s, Ph-B)
- 138. 4ppm(s, 2-ビフェニル4級)
- 148. 3ppm(s, 2-ビフェニル4級)
- 163. 4ppm(dd, J=49. 7Hz, 98. 8Hz, Ph4級-B)

[実施例B-11]

ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例B-10の2-ビフェニルジ-tert-ブチルホスフィン11. 9g(40ミリモル)をジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィン10. 9g(40ミリモル)に代えた以外、同様に行った。目的とするジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート19. 0gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィン基準で80%であった。

[0160] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

- (1) 融点165-174°C(分解温度)
- (2) IRスペクトル(KBr) 2359cm⁻¹
- (3) ¹H-NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)
 - 1. 39ppm(d, 18H, J=16. 9Hz, H₃C-C-P)
 - 6. 82-8. 51ppm(brd, 1H, H-P)
 - 6. 84ppm(t, 4H, J=7. 06Hz, Ph-B)
 - 6. 99ppm(t, 8H, J=7. 34Hz, Ph-B)
 - 7. 35ppm(hrs, 8H, Ph-B)

- 7. 65–7. 82ppm(m, 3H, 1-ナフチル)
- 8. 10ppm(d, 1H, J=8. 07Hz, 1-ナフチル)
- 8. 13–8. 19ppm(m, 1H, 1-ナフチル)
- 8. 32ppm(d, 1H, J=8. 25Hz, 1-ナフチル)
- 8. 50ppm(d, 1H, J=8. 62Hz, 1-ナフチル)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)

- 27. 3ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
- 34. 4ppm(d, J=29. 2Hz, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
- 121. 5ppm(s, Ph-B)
- 124. 1ppm(d, J=9. 9Hz, 1-ナフチル)
- 125. 1ppm(s, 1-ナフチル)
- 125. 3ppm(dd, J=2. 5Hz, 5. 6Hz, Ph-B)
- 126. 5ppm(s, 1-ナフチル)
- 127. 3ppm(s, 1-ナフチル)
- 128. 2ppm(s, 1-ナフチル)
- 128. 9ppm(s, 1-ナフチル)
- 129. 9ppm(s, 1-ナフチル)
- 133. 1ppm(s, 1-ナフチル4級)
- 133. 3ppm(d, J=7. 5Hz, 1-ナフチル4級)
- 134. 4ppm(d, J=6. 7Hz, 1-ナフチル4級)
- 135. 7ppm(s, Ph-B)
- 163. 5ppm(dd, J=49. 4Hz, 98. 5Hz, Ph4級-B)

[実施例B-12]

ベンジルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例B-1のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6. 4g(40ミリモル)をベンジルジ-tert-ブチルホスフィン9. 5g(40ミリモル)に代えた以外、実施例B-1と同様に行った。目的とするベンジルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート18. 0gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ベンジルジ-tert-ブチルホスフィン基準で8

1%であった。

[0161] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ベンジルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点149–158°C (分解温度)

(2) IRスペクトル (KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル (δ in DMSO- d_6)

1. 38ppm (d, 18H, $J=15.8\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

3. 99ppm (brs, 2H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}$)

6. 76–7. 44ppm (brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)

6. 79ppm (t, 4H, $J=7.15\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

6. 92ppm (t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

7. 18ppm (brs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

7. 32–7. 44ppm (m, 5H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in DMSO- d_6)

20. 4ppm (d, $J=40.0\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}$)

26. 7ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

32. 9ppm (d, $J=32.3\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

121. 5ppm (s, $\text{Ph}-\text{B}$)

125. 2ppm (dd, $J=2.5\text{Hz}$, 5.6Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)

127. 6ppm (s, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}$)

129. 1ppm (s, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}$)

129. 7ppm (d, $J=6.2\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{P}$)

133. 0ppm (s, $\text{Ph}_4\text{級}-\text{CH}_2-\text{P}$)

135. 5ppm (d, $J=1.2\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

163. 3ppm (dd, $J=49.4\text{Hz}$, 98.5Hz , $\text{Ph}_4\text{級}-\text{B}$)

[実施例B-13]

ジ-tert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド7.2g(40ミリモル)、塩化銅(I)0.040g(0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを量り取った。このフラスコ内に、あらかじめ4-エテニルベンジルクロライド7.9g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)からテトラヒドロフラン17g中で調製しておいた4-エテニルベンジルマグネシウムクロライド溶液を内温10〜20℃で1時間かけて滴下した。その後、20〜30℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水11.8mlで洗浄した。

- [0162] 十分にアルゴン置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、先に得られたジ-tert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスフィンの溶液を量り取り、5規定塩酸8.0ml(40ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.0mlで洗浄した。この水層には、ジ-tert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15.1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたジ-tert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするジ-tert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスホニウムテトラフェニルボレート17.7gを白色結晶として得た。収率(モル%)は、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で76%であった。

[0163] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチル(4-エテニルベンジル)ホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点 122–132°C (分解温度)

(2) IR スペクトル (KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMR スペクトル (δ in DMSO-d₆)

1. 40ppm (d, 18H, $J=16.1\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

3. 96ppm (brs, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

5. 29ppm (d, 1H, 11.0Hz , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

5. 86ppm (d, 1H, 17.8Hz , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

6. 68–7.53ppm (brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)

6. 70ppm (d, 1H, 10.8Hz , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

6. 78ppm (t, 4H, $J=7.15\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

6. 92ppm (t, 8H, $J=7.24\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)

7. 18ppm (brs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

7. 42ppm (d, 2H, $J=7.70\text{Hz}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

7. 51ppm (d, 2H, $J=7.89\text{Hz}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$) (4) ^{13}C -NMR

スペクトル (δ in DMSO-d₆)

20. 3ppm (d, $J=34.8\text{Hz}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

26. 7ppm (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

32. 8ppm (d, $J=31.7\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)

114. 9ppm (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

121. 5ppm (s, $\text{Ph}-\text{B}$)

125. 2ppm (dd, $J=2.5\text{Hz}$, 5.0Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)

126. 7ppm (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

128. 1ppm (d, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

128. 8ppm (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

129. 9ppm (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{P}$)

135. 6ppm(s, Ph-B)

135. 8ppm(s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)

163. 4ppm(dd, $J=49.4\text{Hz}, 98.5\text{Hz}$, Ph4級-B)

[実施例B-14]

ジ-tert-ブチルビニルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド7.2g(40ミリモル)、塩化銅(I)0.040g(0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを量り取った。このフラスコ内に、あらかじめビニルクロライド3.3g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)からテトラヒドロフラン21g中で調製しておいたビニルマグネシウムクロライド溶液を内温10〜20℃で1時間かけて滴下した。その後、40〜50℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水11.8mlで洗浄した。

[0164] 十分にアルゴン置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、先に得られたジ-tert-ブチルビニルホスフィンの溶液を量り取り、5規定塩酸8.0ml(40ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルビニルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.0mlで洗浄した。この水層には、ジ-tert-ブチルビニルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15.1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたジ-tert-ブチルビニルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするジ-tert-ブチルビニル

ホスホニウムテトラフェニルボレート14.4gを白色結晶として得た。収率(モル%)はジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で73%であった。

[0165] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、ジ-tert-ブチルビニルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点253–261°C (分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

[実施例B-15]

アリルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド7.2g(40ミリモル)、塩化銅(I)0.040g(0.40ミリモル)およびテトラヒドロフラン7.2mlを量り取った。このフラスコ内に、あらかじめアリルクロライド4.0g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)からテトラヒドロフラン21g中で調製しておいたアリルマグネシウムクロライド溶液を内温10–20°Cで1時間かけて滴下した。その後、20–30°Cで1時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジ-tert-ブチルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液し、有機層を水11.8mlで洗浄した。

[0166] 十分にアルゴン置換した200mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、先に得られたアリルジ-tert-ブチルホスフィンの溶液を量り取り、5規定塩酸8.0ml(40ミリモル)を加え、25°Cで1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、アリルジ-tert-ブチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.0mlで洗浄した。この水層には、アリルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15.1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたアリルジ-tert-ブチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25°Cで3

時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするアリルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート15.2gを白色結晶として得た。収率(モル%)はジ-tert-ブチルホスフィナスクロライド基準で75%であった。

これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、アリルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点148–160℃(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2384cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)

1. 40ppm(d, 18H, $J=16.1\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
3. 34ppm(brs, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}$)
5. 33ppm(d, 1H, 9.54Hz , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}$)
5. 47ppm(d, 1H, 16.3Hz , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}$)
5. 84–5.97ppm(m, 1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}$)
6. 77–7.36ppm(brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)
6. 79ppm(t, 4H, $J=7.06\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
6. 93ppm(t, 8H, $J=7.25\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
7. 18ppm(brs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO-d₆)

18. 7ppm(d, $J=36.7\text{Hz}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}$)
26. 6ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
32. 6ppm(d, $J=32.3\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{P}$)
109. 5ppm(s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}$)
115. 2ppm(s, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{P}$)
121. 5ppm(s, $\text{Ph}-\text{B}$)

125. 2ppm(dd, $J=2.5\text{Hz}$, 5.6Hz , Ph-B)

135. 5ppm(s, Ph-B)

163. 4ppm(dd, $J=49.7\text{Hz}$, 98.8Hz , $\text{Ph}_4\text{級-B}$)

[実施例B-16]

トリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラトリルボレートの製造

実施例B-2のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)をトリシクロヘキシルホスフィン11.2g(40ミリモル)に代えた以外、同様に行った。目的とするトリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラトリルボレート22.3gを白色結晶として得た。収率(モル%)はトリシクロヘキシルホスフィン基準で85%であった。

[0167] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラトリルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点 $129-131^{\circ}\text{C}$

(2) IRスペクトル(KBr) 2376cm^{-1}

(3) $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(δ in DMSO- d_6)

1. 18-1.89ppm(m, 30H, シクロヘキシル2級)

2. 15ppm(s, 12H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-B}$)

2.51-2.57ppm(m, 3H, シクロヘキシル3級)

5.77ppm(brd, 1H, $J=470.4\text{Hz}$, H-P)

6.71ppm(t, 8H, $J=7.70\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-B}$)

7.03ppm(brs, 8H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-B}$)

(4) $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル(δ in DMSO- d_6)

20.8ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-B}$)

24.6ppm(s, シクロヘキシル2級)

25.6ppm(d, $J=13.1\text{Hz}$, シクロヘキシル2級)

26.8ppm(d, $J=31.1\text{Hz}$, シクロヘキシル3級)

27.0ppm(s, シクロヘキシル2級)

125.9ppm(dd, $J=3.1\text{Hz}$, 5.6Hz , $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-B}$)

129. 0ppm(s, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$ 4級-B)

135. 5ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$ -B)

160. 2ppm(dd, $J=49.4\text{Hz}$, 99.1Hz , $\text{H}_3\text{C}-\underline{\text{C}}_6\text{H}_4$ 4級-B)

[実施例B-17]

トリイソプロピルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

実施例B-1のジ-tert-ブチルメチルホスフィン6.4g(40ミリモル)をトリイソプロピルホスフィン6.4g(40ミリモル)に代えた以外、同様に行った。目的とするトリイソプロピルホスホニウムテトラフェニルボレート16.9gを白色結晶として得た。収率(モル%)はトリイソプロピルホスフィン基準で88%であった。

[0168] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリイソプロピルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点194–214°C(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2390cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO-d6)

1. 31ppm(dt, 18H, $J=17.4\text{Hz}$, 7.33Hz , $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CH}-\text{P}$)
2. 82ppm(dhep, 3H, $J=12.3\text{Hz}$, 7.24Hz , $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{CH}-\text{P}$)
5. 93ppm(brd, 1H, $J=482.3\text{Hz}$, $\text{H}-\text{P}$)
6. 79ppm(t, 4H, $J=7.15\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
6. 93ppm(t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
7. 19ppm(brs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO-d6)

17. 2ppm(d, $J=2.5\text{Hz}$, $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{HC}-\text{P}$)
18. 1ppm(d, $J=39.8\text{Hz}$, $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{HC}-\text{P}$)
121. 4ppm(s, $\text{Ph}-\text{B}$)
125. 2ppm(dd, $J=2.3\text{Hz}$, 5.2Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)
135. 5ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
163. 3ppm(dd, $J=49.1\text{Hz}$, 98.8Hz , Ph 4級-B)

[実施例B-18]

n-ヘプチルブロマイドとフェニルボロニックアシッドから1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、n-ヘプチルブロマイド0.896g(5ミリモル)、フェニルボロニックアシッド0.914g(7.5ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.056g(0.25ミリモル)、ポタシウムtert-ブトキシド1.683g(15ミリモル)およびtert-アミルアルコール25mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-1で得られたジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレータ0.240g(0.5ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で24時間攪拌した。反応終了後、この反応液に飽和食塩水20mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1-フェニルヘプタンを0.785g、収率(モル%、n-ヘプチルブロマイド基準)89%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0169] マススペクトル(EI法) M/Z 176(M⁺)

[実施例B-19]

n-ヘプチルブロマイドとパラトリルボロニックアシッドから4-n-ヘプチルトルエンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例B-18のフェニルボロニックアシッド0.914g(7.5ミリモル)をパラトリルボロニックアシッド1.020g(7.5ミリモル)に代えた以外、実施例B-18と同様に行った。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-n-ヘプチルトルエンを0.723g、収率(モル%、n-ヘプチルブロマイド基準)76%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0170] マススペクトル(EI法) M/Z 190(M⁺)

[実施例B-20]

n-ヘプチルブロマイドとフェニルボロニックアシッドから1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラパラトリルボレートを取り扱いを空気中で行った場合)

実施例B-18のジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.240g(0.5ミリモル)を、実施例B-2で得られたジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.268g(0.5ミリモル)に代えた以外、実施例18と同様に行った。1-フェニルヘプタンを0.732g、収率(モル%、n-ヘプチルブロマイド基準)83%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0171] マススペクトル(EI法) M/Z 176(M⁺)

[実施例B-21][実施例A-5に類似]

2-クロロピリジンとオルトトリルボロニックアシッドから2-オルトトリルピリジンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレートを取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、2-クロロピリジン0.568g(5ミリモル)、オルトトリルボロニックアシッド0.748g(5.5ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.011g(0.05ミリモル)、ポタシウムフルオライド0.959g(17ミリモル)およびテトラヒドロフラン10mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.029g(0.05ミリモル)を空気中で計量し、添加した。アルゴン置換し、25℃で24時間攪拌した。反応終了後、この反応液に10%苛性ソーダ水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-オルトトリルピリジンを0.677g、収率80%(モル%、2-クロロピリジン基準)で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0172] マススペクトル(EI法) M/Z 169(M⁺)

[実施例B-22]

n-ヘプチルブロマイドとフェニルマグネシウムクロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレートを取り扱いを空気中で

行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.045g(0.2ミリモル)およびテトラヒドロフラン2mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-1で得られたジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.096g(0.2ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、22℃で30分攪拌した。さらに、n-ヘプチルブロマイド3.582g(20ミリモル)を添加し、22℃で30分攪拌した。さらに、フェニルマグネシウムクロライドの2.2Mテトラヒドロフラン溶液10ml(22ミリモル)を30℃で10分かけて滴下し、30℃で3時間攪拌した。反応終了後、この反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1-フェニルヘプタンを2.997g、収率(モル%、n-ヘプチルブロマイド基準)85%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0173] マススペクトル(EI法)M/Z 176(M⁺)

[実施例B-23][実施例A-6に類似]

4-ブロモトルエンとフェニルマグネシウムクロライドから4-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、パラジウム(II)クロライド0.014g(0.08ミリモル)、トリエチルアミン0.0194g(0.19ミリモル)およびテトラヒドロフラン5.5mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.093g(0.16ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、21℃で30分攪拌した。さらに、4-ブロモトルエン1.368g(8ミリモル)を添加し、21℃で30分攪拌した。さらに、フェニルマグネシウムクロライドの2.2Mテトラヒドロフラン溶液4ml(8.8ミリモル)を21℃で10分かけて滴下し、21℃で2時間攪拌した。反応終了後、この反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液5mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-メチルビフェニルを1.171g、収率(モル%、4-ブロモトルエン基準)87%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0174] マススペクトル(EI法)M/Z 168(M⁺)

[実施例B-24][実施例A-7に類似]

ブロモベンゼンと4-ビニルフェニルマグネシウムクロライドから4-ビニルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

100mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.0674g(0.3ミリモル)およびテトラヒドロフラン6mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータ0.347g(0.6ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、19℃で30分攪拌した。さらに、ブロモベンゼン4.710g(30ミリモル)を添加し、19℃で30分攪拌した。さらに、4-ビニルフェニルマグネシウムクロライドの1.25Mテトラヒドロフラン溶液40ml(50ミリモル)を19℃で2時間かけて滴下し、30℃で2時間攪拌した。反応終了後、この反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-ビニルビフェニルを4.434g、収率(モル%、ブロモベンゼン基準)82%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0175] マススペクトル(EI法)M/Z 180(M⁺)

[実施例B-25][実施例A-8に類似]

n-ヘプチルクロライドとフェニルマグネシウムクロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(トリシクロヘキシルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.027g(0.12ミリモル)およびN-メチルピロリジノン7mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-16で得られたトリシクロヘキシルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータ0.079g(0.12ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、n-ヘプチルクロ

クロライド0.404g(3ミリモル)を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、フェニルマグネシウムクロライドの2.2Mテトラヒドロフラン溶液2ml(4.4ミリモル)を25℃で10分かけて滴下し、25℃で19時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン6ml、飽和塩化アンモニウム水溶液10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1-フェニルヘプタンを0.434g、収率(モル%、n-ヘプチルクロライド基準)82%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0176] マススペクトル(EI法)M/Z 176(M⁺)

[実施例B-26][実施例A-9に類似]

4-クロロベンゾニトリルとフェニルジンクロライドから4-シアノビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.022g(0.1ミリモル)およびN-メチルピロリジノン7mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータ0.116g(0.2ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌し、反応液を得た。

[0177] 50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、ジンクロライド1.090g(8ミリモル)およびN-メチルピロリジノン4mlを量り取り、アルゴン置換し、攪拌した。ここへ、フェニルマグネシウムクロライドの2.2Mテトラヒドロフラン溶液3.4ml(7.5ミリモル)を25℃で30分かけて滴下し、25℃で30分攪拌した。ここへ、先に得られた反応液を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、4-クロロベンゾニトリル0.688g(5ミリモル)を添加し、120℃で9時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン10ml、飽和塩化アンモニウム水溶液10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-シアノビフェニルを0.672g、収率(モル%、4-クロロベンゾニトリル基準)75%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0178] マススペクトル(EI法)M/Z 179(M⁺)

[実施例B-27][実施例A-10に類似]

クロロベンゼンとn-ヘプチルジンククロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.022g(0.1ミリモル)およびN-メチルピロリジノン7mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータ0.116g(0.2ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌し、反応液を得た。

[0179] 50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計、滴下漏斗および還流器を取り付け、ジンククロライド1.090g(8ミリモル)およびN-メチルピロリジノン4mlを量り取り、アルゴン置換し、攪拌した。ここへ、n-ヘプチルマグネシウムクロライドの2Mテトラヒドロフラン溶液3.5ml(7ミリモル)を25℃で30分かけて滴下し、25℃で30分攪拌した。

ここへ、先に得られた反応液を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、クロロベンゼン0.558g(5ミリモル)を添加し、120℃で16時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン10ml、飽和塩化アンモニウム水溶液10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1-フェニルヘプタンを0.688g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)78%で得た。生成物の確認はマスペクトルにて行った。

[0180] マスペクトル(EI法)M/Z 176(M⁺)

[実施例B-28]

n-ヘプチルブロマイドとトリメトキシフェニルシランから1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、n-ヘプチルブロマイド0.358g(2ミリモル)、トリメトキシフェニルシラン0.476g(2.4ミリモル)、パラジウム(II)ブロマイド0.021g(0.08ミリモル)、テトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライドの1Mテトラヒドロフラン溶液4.8ml(4.8ミリモル)およびテトラヒドロフラン4.8mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-1で得られたジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレータ0.096g(0.2ミリモル)を空気中で計量し、添加

した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で21時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン5ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1-フェニルヘプタンを0.300g、収率(モル%、n-ヘプチルブロマイド基準)85%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0181] マススペクトル(EI法)M/Z 176(M⁺)

[実施例B-29][実施例A-11に類似]

2-クロロトルエンとトリ-n-ブチルフェニル錫から2-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.045g(0.2ミリモル)、セシウムフルオライド1.337g(8.8ミリモル)および1,4-ジオキサン4mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータ0.463g(0.8ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、2-クロロトルエン0.506g(4ミリモル)およびトリ-n-ブチルフェニル錫1.391g(4.2ミリモル)を添加し、95℃で18時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン10ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-メチルビフェニルを0.511g、収率(モル%、2-クロロトルエン基準)76%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0182] マススペクトル(EI法)M/Z 168(M⁺)

[実施例B-30][実施例A-12に類似]

2-ブロモトルエンとトリ-n-ブチルフェニル錫から2-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.045g(0.2ミリモル)、セシウムフルオライド1.337g(8.8ミリモル)およびN-メチルピロリジノン4mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータ0.463g(0.8

ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、2-ブロモトルエン0.684g(4ミリモル)およびトリ-*n*-ブチルフェニル錫1.391g(4.2ミリモル)を添加し、40℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン10ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-メチルビフェニルを0.498g、収率(モル%、2-ブロモトルエン基準)74%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0183] マススペクトル(EI法)M/Z 168(M⁺)

[実施例B-31][実施例A-13に類似]

4-ジメチルアミノブロモベンゼンとメチルメタクリレートから(E)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルの合成

(トリ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータの取り扱いを空气中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、4-ジメチルアミノブロモベンゼン1.000g(5ミリモル)、メチルメタクリレート1.001g(10ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0.011g(0.012ミリモル)、ジシクロヘキシルメチルアミン1.074g(5.5ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-3で得られたトリ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータ0.029g(0.05ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で25時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン5ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、(E)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルを0.954g、収率(モル%、4-ジメチルアミノブロモベンゼン基準)87%で得た。生成物の確認は¹Hおよび¹³C-NMRにて行った。

(1) ¹H-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

2. 15ppm(s, 3H, H₃C-C)

2. 98ppm(s, 6H, H₃CN)

3. 78ppm(s, 3H, H₃CO)

6. 69ppm(d, J=8.8Hz, 2H, リングプロトン)

7. 37ppm(d, J=8. 8Hz, 2H, リングプロトン)

7. 62ppm(s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{}$)

(2) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

14. 2, 40. 1, 51. 8, 111. 6, 123. 1, 123. 7, 131. 6, 139. 4, 150. 3, 169. 8ppm

[実施例B-32][実施例A-14に類似]

4'-クロロアセトフェノンとスチレンから(トランス)-4-アセチルスチルベンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレートを取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、4'-クロロアセトフェノン0. 773g(5ミリモル)、スチレン1. 042g(10ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0. 034g(0. 038ミリモル)、ジシクロヘキシルメチルアミン1. 074g(5. 5ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレート0. 087g(0. 15ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で37時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン5ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、(トランス)-4-アセチルスチルベンを0. 841g、収率(モル%、4'-クロロアセトフェノン基準)75%で得た。生成物の確認はマススペクトル、 ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1) マススペクトル(EI法) M/Z 222(M^+)

(2) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

2. 60ppm(s, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}$)

7. 11ppm(d, J=16. 5Hz, 1H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{}$)

7. 22ppm(d, J=16. 5Hz, 1H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{}$)

7. 24-40ppm(m, 3H, リングプロトン)

7. 53ppm(d, J=7. 2Hz, 2H, リングプロトン)

7. 57ppm(d, J=8. 7Hz, 2H, リングプロトン)

7. 94ppm(d, J=8. 7Hz, 2H, リングプロトン)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in CDCl_3)

26. 9, 126. 6, 126. 9, 127. 5, 128. 4, 128. 9, 129. 0, 131. 5, 136. 0, 136. 8, 142. 1, 197. 5ppm

[実施例B-33][実施例A-15に類似]

2-クロロメタキシレンとメチルメタクリレートから(E)-3-(2, 6-ジメチルフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、2-クロロメタキシレン0. 703g(5ミリモル)、メチルメタクリレート1. 001g(10ミリモル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0. 034g(0. 038ミリモル)、ジシクロヘキシルメチルアミン1. 074g(5. 5ミリモル)および1, 4-ジオキサン5mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータ0. 087g(0. 15ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、120°Cで37時間攪拌した。反応終了後、この反応液にトルエン5ml、飽和食塩水10mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、(E)-3-(2, 6-ジメチルフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルを0. 775g、収率(モル%、2-クロロメタキシレン基準)76%で得た。生成物の確認は ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1) ^1H -NMRスペクトル (δ in CDCl_3)

1. 71ppm(d, $J=1. 1\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}$)

2. 18ppm(s, 6H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}$)

3. 84ppm(s, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{CO}$)

7. 00-7. 15ppm(m, 3H, リングプロトン)

7. 66ppm(s, 1H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{C}$)

(2) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in CDCl_3)

13. 6, 19. 9, 51. 8, 127. 2, 127. 3, 130. 3, 135. 0, 135. 2, 139. 0, 168. 2ppm

[実施例B-34][実施例A-16に類似]

ブロモベンゼンとフェニルアセチレンからジフェニルアセチレンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.034g(0.15ミリモル)、銅(I)アイオダイド0.019g(0.1ミリモル)、ジシクロヘキシルアミン1.088g(6ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータ0.174g(0.3ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で30分攪拌した。さらに、ブロモベンゼン0.785g(5ミリモル)およびフェニルアセチレン1.021g(10ミリモル)を添加し、30℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン10ml、トルエン5ml、飽和食塩水15mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、ジフェニルアセチレンを0.882g、収率(モル%、ブロモベンゼン基準)99%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0184] マススペクトル(EI法) M/Z 178 (M^+)

[実施例B-35][実施例A-17に類似]

ブロモベンゼンとフェニルアセチレンからジフェニルアセチレンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータの取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.034g(0.15ミリモル)、ジシクロヘキシルアミン1.088g(6ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレータ0.174g(0.3ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で30分攪拌した。さらに、ブロモベンゼン0.785g(5ミリモル)およびフェニルアセチレン0.613g(6ミリモル)を添加し、30℃で14時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン10ml、トルエン5ml、飽和食塩水15mlを添加し、分液した。有機層をカラム

クロマトグラフィーにより精製し、ジフェニルアセチレンを0.838g、収率(モル%、ブ
ロモベンゼン基準)94%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0185] マススペクトル(EI法) M/Z 178 (M^+)

[実施例B-36][実施例A-18に類似]

4-ブロモベンズアルデヒドとトリメチルシリルアセチレンから4-[(トリメチルシリル)エ
チニル]ベンズアルデヒドの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレートの取り扱いを空気中で行
った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(
II)アセテート0.034g(0.15ミリモル)、銅(I)アイオダイド0.019g(0.1ミリモ
ル)、ジシクロヘキシルアミン1.088g(6ミリモル)およびテトラヒドロフラン9mlを量り
取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニ
ウムテトラパラートリルボレート0.174g(0.3ミリモル)を空気中で計量し、添加した。
フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で30分攪拌した。さらに、4-ブロモベンズアルデ
ヒド0.925g(5ミリモル)およびトリメチルシリルアセチレン0.589g(6ミリモル)を添加
し、30℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン10ml、ト
ルエン5ml、飽和食塩水15mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィー
により精製し、4-[(トリメチルシリル)エチニル]ベンズアルデヒドを0.890g、収率(モ
ル%、4-ブロモベンズアルデヒド基準)88%で得た。生成物の確認は ^1H および ^{13}C -
NMRにて行った。

(1) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

0.26ppm(s, 9H, H_3C)

7.59ppm(d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H, リングプロトン)

7.81ppm(d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H, リングプロトン)

9.99ppm(s, 1H, HC)

(2) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

-0.2, 99.0, 103.8, 129.3, 129.4, 132.5, 135.6, 191.4ppm

[実施例B-37][実施例A-19に類似]

4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリンと2-メチル-3-ブチン-2-オールから4-(N, N-ジメチルアミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラートリルボレートを取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.034g(0.15ミリモル)、銅パー(I)アイオダイド0.019g(0.1ミリモル)、ジシクロヘキシルアミン1.088g(6ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラートリルボレート0.174g(0.3ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で30分攪拌した。さらに、4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン1.000g(5ミリモル)および2-メチル-3-ブチン-2-オール0.505g(6ミリモル)を添加し、30℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン10ml、トルエン5ml、飽和食塩水15mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、4-(N, N-ジメチルアミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールを0.875g、収率(モル%、4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン基準)86%で得た。生成物の確認はマスペクトル、¹Hおよび¹³C-NMRにて行った。

(1) マスペクトル(EI法) M/Z 203(M⁺)

(2) ¹H-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

1. 58ppm(s, 6H, H₃CC)

2. 86ppm(s, 6H, H₃CN)

3. 38ppm(s, 1H, HO)

6. 54ppm(d, J=9.0Hz, 2H, リングプロトン)

7. 76ppm(d, J=9.0Hz, 2H, リングプロトン)

(3) ¹³C-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

31.4, 39.8, 65.0, 82.4, 91.6, 109.6, 111.6, 132.3, 149.7ppm

[実施例B-38][実施例A-20に類似]

1-ブロモ-4-フルオロベンゼンと2-メチル-3-ブチン-2-オールから(4-フルオロフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレートを取り扱いを空気中で行った場合)

50mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.034g(0.15ミリモル)、ジシクロヘキシルアミン1.088g(6ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、30℃で30分攪拌した。さらに、1-ブロモ-4-フルオロベンゼン0.875g(5ミリモル)および2-メチル-3-ブチン-2-オール0.505g(6ミリモル)を添加し、30℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン10ml、トルエン5ml、飽和食塩水15mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、(4-フルオロフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールを0.862g、収率(モル%、1-ブロモ-4-フルオロベンゼン基準)97%で得た。生成物の確認は¹Hおよび¹³C-NMRにて行った。

(1) ¹H-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

- 1. 59ppm(s, 6H, H₃C)
- 3. 41ppm(s, 1H, HO)
- 6. 88-6. 95ppm(m, 2H, リングプロトン)
- 7. 30-7. 36ppm(m, 2H, リングプロトン)

(2) ¹³C-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

31. 5, 65. 3, 80. 8, 93. 6, 115. 3(d, J=21. 8Hz), 122. 1(d, J=492. 3Hz), 133. 3(d, J=8. 7Hz), 162. 2(d, J=249. 2Hz)ppm

[実施例B-39][実施例A-21に類似]

クロロベンゼンとプロピオフェノンから1, 2-ジフェニル-1-プロパノンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレートを取り扱いを空気中で行った場合)

30mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.022g(0.1ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド0.721g(7.5ミリモル)およびテトラヒドロフラン5mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-

3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレート0.058g(0.1ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、22℃で30分攪拌した。さらに、クロロベンゼン0.563g(5ミリモル)を添加し、22℃で30分攪拌した。さらに、プロピオフェノン0.738g(5.5ミリモル)を添加し、70℃で6時間攪拌した。反応終了後、この反応液に水2.5mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1,2-ジフェニル-1-プロパノンを0.810g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)77%で得た。生成物の確認はマススペクトル、 ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1) マススペクトル(EI法) M/Z 210(M^+)

(2) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

1. 54ppm(d, $J=6.8\text{Hz}$, 3H, H_3C)

4. 70ppm(q, $J=6.8\text{Hz}$, 1H, HC)

7. 17–7. 23ppm(m, 1H, Ph)

7. 29–7. 30ppm(m, 4H, Ph)

7. 37–7. 40ppm(m, 2H, Ph)

7. 48ppm(t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H, Ph)

7. 95ppm(d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, Ph)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

19. 6, 47. 9, 127. 0, 127. 8, 128. 5, 128. 8, 129. 0, 132. 3, 136. 5, 141. 6, 200. 3ppm

[実施例B-40][実施例A-22に類似]

ブromoベンゼンとプロピオフェノンから1,2-ジフェニル-1-プロパノンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.011g(0.05ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド1.442g(15ミリモル)およびテトラヒドロフラン10mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレート0.029g(0.

05ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、ブロモベンゼン1.570g(10ミリモル)を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、プロピオフェノン1.476g(11ミリモル)を添加し、25℃で17時間攪拌した。反応終了後、この反応液に水5mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1,2-ジフェニル-1-プロパノンを2.061g、収率(モル%、ブロモベンゼン基準)98%で得た。生成物の確認はマスペクトル、 ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1) マスペクトル(EI法) M/Z 210(M^+)

(2) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

1. 54ppm(d, $J=6.8\text{Hz}$, 3H, $\underline{\text{H}}_3\text{C}$)

4. 70ppm(q, $J=6.8\text{Hz}$, 1H, $\underline{\text{H}}\text{C}$)

7. 17–7. 23ppm(m, 1H, $\underline{\text{Ph}}$)

7. 29–7. 30ppm(m, 4H, $\underline{\text{Ph}}$)

7. 37–7. 40ppm(m, 2H, $\underline{\text{Ph}}$)

7. 48ppm(t, $J=7.3\text{Hz}$, 1H, $\underline{\text{Ph}}$)

7. 95ppm(d, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, $\underline{\text{Ph}}$)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

19. 6, 47. 9, 127. 0, 127. 8, 128. 5, 128. 8, 129. 0, 132. 3, 136. 5, 141. 6, 200. 3ppm

[実施例B-41][実施例A-23に類似]

クロロベンゼンとジ-tert-ブチルマロネートからジ-tert-ブチル
フェニルマロネートの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレータの取り扱いを空气中で行った場合)

30mlの4ツ口フラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.013g(0.06ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド0.317g(3.3ミリモル)およびジオキサン9mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレータ0.035g(0.06ミリ

モル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、クロロベンゼン0.338g(3ミリモル)を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、ジ-tert-ブチルマロネート0.714g(3.3ミリモル)を添加し、100℃で12時間攪拌した。反応終了後、この反応液にテトラヒドロフラン9ml、水9mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、ジ-tert-ブチルフェニルマロネートを0.744g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)85%で得た。生成物の確認は ^1H および ^{13}C -NMRにて行った。

(1) ^1H -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

- 1. 47ppm(s, 18H, H_3C)
- 4. 44ppm(s, 1H, HC)
- 7. 33-7. 40ppm(m, 5H, Ph)

(2) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

27. 9, 60. 1, 81. 9, 127. 8, 128. 4, 129. 3, 133. 5, 167. 4ppm

[実施例B-42][実施例A-24に類似]

クロロベンゼンとエチルシアノアセテートからエチル-2-フェニルシアノアセテートの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラートリルボレータの取り扱いを空气中で行った場合)

30mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、パラジウム(II)アセテート0.022g(0.1ミリモル)、ソディウムホスフェート2.459g(15ミリモル)およびトルエン15mlを量り取り、攪拌した。このフラスコ内に、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラートリルボレータ0.116g(0.2ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、25℃で30分攪拌した。さらに、クロロベンゼン0.563g(5ミリモル)を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、エチルシアノアセテート0.622g(5.5ミリモル)を添加し、100℃で12時間攪拌した。反応終了後、この反応液に水5mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、エチル-2-フェニルシアノアセテートを0.502g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)53%で得た。生成物の確認はマスマスペクトル、 ^1H および ^{13}C -NM

Rにて行った。

(1) マススペクトル (EI法) M/Z 189 (M^+)

(2) 1H -NMRスペクトル (δ in $CDCl_3$)

1. 29ppm (t, $J=7.2$ Hz, 3H, \underline{H}_3 C)

4. 21–4. 29ppm (m, 2H, \underline{H}_2 C)

4. 73ppm (s, 1H, \underline{HC})

7. 42–7. 49ppm (m, 5H, \underline{Ph})

(3) ^{13}C -NMRスペクトル (δ in $CDCl_3$)

13. 9, 43. 7, 63. 3, 115. 7, 127. 9, 129. 2, 129. 3, 130. 0, 165. 0ppm

[実施例B-43][実施例A-25に類似]

クロロベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、クロロベンゼン5. 403g (48ミリモル)、ジフェニルアミン6. 769g (40ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド4. 613g (48ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0. 002g (0. 01ミリモル)およびキシレン5mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0. 023g (0. 04ミリモル)を空気中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、100–120°Cで10時間攪拌した。反応終了後、この反応液にキシレン45ml、飽和食塩水50mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、トリフェニルアミンを9. 028g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)92%で得た。融点125–126°C。

[実施例B-44][実施例A-26に類似]

2-クロロトルエンとソディウム-tert-ブトキシドからtert-ブチル-2-メチルフェニルエーテルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、2-クロロト

ルエン6.330g(50ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド5.766g(60ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.112g(0.5ミリモル)およびキシレン50mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.868g(1.5ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、125℃で3時間攪拌した。反応終了後、この反応液に水10mlを添加し、分液した。有機層を蒸留により精製し、tert-ブチル-2-メチルフェニルエーテルを7.720g、収率(モル%、2-クロロトルエン基準)94%で得た。沸点75℃/9Torr。

[実施例B-45][実施例A-27に類似]

2-クロロトルエンと2-メトキシ-4-メチルフェノールから2-メトキシ-4, 2'-ジメチルフェニルエーテルの合成

(トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

200mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、60重量%のソディウムハイドライド1.920g(48ミリモル)およびトルエン50mlを量り取り、アルゴン置換し、攪拌した。このフラスコ内に、2-メトキシ-4-メチルフェノール6.632g(48ミリモル)を添加し、25℃で30分攪拌した。さらに、2-クロロトルエン5.064g(40ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.449g(2ミリモル)を添加し、攪拌した。さらに、実施例B-3で得られたトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート1.157g(2ミリモル)を空气中で計量し、添加し、104℃で9時間攪拌した。反応終了後、この反応液に飽和食塩水50mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、2-メトキシ-4, 2'-ジメチルフェニルエーテルを6.849g、収率(モル%、2-クロロトルエン基準)75%で得た。生成物の確認はマススペクトル、¹Hおよび¹³C-NMRにて行った。

(1) マススペクトル(EI法) M/Z 228(M⁺)

(2) ¹H-NMRスペクトル(δ in CDCl₃)

2. 32ppm(s, 3H, H₃C)

2. 34ppm(s, 3H, H₃C)

3. 84ppm(s, 3H, H₃CO)

6. 68–6. 81ppm(m, 4H, リングプロトン)

6. 95–7. 22ppm(m, 3H, リングプロトン)

(3) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in CDCl_3)

16. 2, 21. 2, 56. 0, 113. 7, 117. 1, 117. 2, 119. 3, 121. 3, 122. 8, 126. 8, 131. 1, 133. 7, 143. 8, 150. 5, 155. 8ppm

[実施例B-46]

トリシクロペンチルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した200mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、トリクロロホスフィン5. 5g(40ミリモル)およびテトラヒドロフラン40. 0mlを量り取った。このフラスコ内に、シクロペンチルクロライド13. 8g(132ミリモル)と金属マグネシウム3. 2g(132ミリモル)とからテトラヒドロフラン49g中で予め調製しておいたシクロペンチルマグネシウムクロライド溶液を内温10–20℃で3時間かけて滴下した。その後、20–30℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、トリクロロホスフィンの消失を確認した。反応終了後、トルエン61mlを添加し、5%硫酸11. 8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解した後、分液した。得られた有機層を水11. 8mlで洗浄し、トリシクロペンチルホスフィンの溶液を得た。

[0186] 十分にアルゴン置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、先に得られたトリシクロペンチルホスフィンの溶液を量り取り、その溶液に5規定塩酸8. 0ml(40ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、トリシクロペンチルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8. 0mlで洗浄した。この水層には、トリシクロペンチルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15. 1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られたトリシクロペンチルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた

結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とするトリシクロペンチルホスホニウムテトラフェニルボレート16.8gを白色結晶として得た。収率(モル%)はトリクロロホスフィン基準で75%であった。

[0187] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、トリシクロペンチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点178–187℃(分解)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO- d_6)

1. 18–1.77ppm(m, 24H, シクロペンチル2級)

2. 4.3–2.56ppm(m, 3H, シクロペンチル3級)

5. 76ppm(brd, 1H, $J=470.6\text{Hz}$, H-P)

6. 79ppm(t, 4H, $J=7.34\text{Hz}$, Ph-B)

6.93ppm(t, 8H, $J=7.34\text{Hz}$, Ph-B)

7. 19ppm(brs, 8H, Ph-B)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO- d_6)

25.6ppm(d, $J=13.1\text{Hz}$, シクロペンチル2級)

26.8ppm(d, $J=39.8\text{Hz}$, シクロペンチル3級)

27.0ppm(d, $J=3.1\text{Hz}$, シクロペンチル2級)

121.4ppm(s, Ph-B)

125.2ppm(dd, $J=3.1\text{Hz}$, 5.6Hz, Ph-B)

135.5ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, Ph-B)

163.3ppm(dd, $J=49.1\text{Hz}$, 98.8Hz, $\text{Ph}_4\text{級-B}$)

[実施例B-47]

n-ブチルジシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造

十分に窒素置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ジシクロヘキシルホスフィナスクロライド9.3g(40ミリモル)およびテトラヒド

ロフラン7.2mlを量り取った。このフラスコ内へ、*n*-ブチルクロライド4.8g(52ミリモル)と金属マグネシウム1.3g(52ミリモル)とからテトラヒドロフラン20g中で予め調製しておいた*n*-ブチルマグネシウムクロライド溶液を内温10〜20℃で1時間かけて滴下した。その後、20〜30℃で2時間攪拌した。ガスクロマトグラフィーにて分析し、ジシクロヘキシルホスフィナスクロライドの消失を確認した。反応終了後、トルエン26mlを添加し、5%硫酸11.8g(6ミリモル)を滴下してマグネシウム塩を溶解して分液した。得られた有機層を水11.8mlで洗浄し、*n*-ブチルジシクロヘキシルホスフィンの溶液を得た。

[0188] 十分にアルゴン置換した100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、先に得られた*n*-ブチルジシクロヘキシルホスフィンの溶液を量り取り、その溶液に5規定塩酸8.0ml(40ミリモル)を加え、25℃で1時間攪拌した。有機層をガスクロマトグラフィーにて分析し、*n*-ブチルジシクロヘキシルホスフィンの消失を確認した。反応終了後、分液し、水層をヘプタン8.0mlで洗浄した。この水層には、*n*-ブチルジシクロヘキシルホスフィン塩酸塩が溶解していると推定される。

300mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ソディウムテトラフェニルボレート15.1g(44ミリモル)および水60mlを量り取り、フラスコ内で攪拌してソディウムテトラフェニルボレートを溶解させた。攪拌を継続しながら、その溶液に先に得られた*n*-ブチルジシクロヘキシルホスフィン塩酸塩の水溶液を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、析出物を濾取した。得られた結晶をトルエン100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、トルエン100mlで洗浄した。さらに得られた結晶をメタノール100mlに50℃にて懸濁させ、25℃に冷却後、濾過し、メタノール100mlで洗浄した。得られた結晶を乾燥させ、目的とする*n*-ブチルジシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート17.2gを白色結晶として得た。収率(モル%)はジシクロヘキシルホスフィナスクロライド基準で75%であった。

[0189] これを以下に示す方法で分析し、同定した結果、*n*-ブチルジシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを確認した。分析値、および物性値は以下のとおりであった。

(1) 融点175〜180℃(分解温度)

(2) IRスペクトル(KBr) 2359cm^{-1}

(3) ^1H -NMRスペクトル(δ in DMSO- d_6)

- 0. 93ppm(t, 3H, $J=7.34\text{Hz}$, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)
- 1. 17-1.89ppm(m, 24H, シクロヘキシル2級, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)
- 2. 28-2.56ppm(m, 4H, シクロヘキシル3級, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{P}$)
- 5. 34-7.18ppm(brd, 1H, $\text{H}-\text{P}$)
- 6. 79ppm(t, 4H, $J=7.15\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
- 6. 92ppm(t, 8H, $J=7.15\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
- 7. 19ppm(brs, 8H, $\text{Ph}-\text{B}$)

(4) ^{13}C -NMRスペクトル(δ in DMSO- d_6)

- 13. 1ppm(s, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)
- 14. 3ppm(d, $J=43.2\text{Hz}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)
- 23. 0ppm(d, $J=14.3\text{Hz}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)
- 24. 6ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, シクロヘキシル2級)
- 25. 9ppm(d, $J=12.5\text{Hz}$, シクロヘキシル2級)
- 26. 2ppm(d, $J=5.0\text{Hz}$, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$)
- 27. 9ppm(d, $J=3.4\text{Hz}$, シクロヘキシル2級)
- 28. 8ppm(d, $J=37.0\text{Hz}$, シクロヘキシル3級)
- 121. 4ppm(s, $\text{Ph}-\text{B}$)
- 125. 2ppm(dd, $J=3.1\text{Hz}$, 5.6Hz , $\text{Ph}-\text{B}$)
- 135. 6ppm(d, $J=1.2\text{Hz}$, $\text{Ph}-\text{B}$)
- 163. 3ppm(dd, $J=49.1\text{Hz}$, 98.8Hz , $\text{Ph}_4\text{級}-\text{B}$)

[実施例B-48]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(n -ブチルジシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空気中で行った場合)

100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ブロモベンゼン7.536g(48ミリモル)、ジフェニルアミン6.769g(40ミリモル)、ソディウム- t e

tert-ブトキシド4.613g(48ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.090g(0.40ミリモル)およびキシレン5mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-47で得られたn-ブチルジシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート0.690g(1.20ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、125℃で4時間攪拌した。反応終了後、この反応液にキシレン45ml、飽和食塩水50mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、トリフェニルアミンを8.345g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)85%で得た。融点125-126℃。

[実施例B-49]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(ジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ブロモベンゼン7.536g(48ミリモル)、ジフェニルアミン6.769g(40ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド4.613g(48ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.009g(0.04ミリモル)およびキシレン5mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-9で得られたジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート0.065g(0.12ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、125℃で4時間攪拌した。反応終了後、この反応液にキシレン45ml、飽和食塩水50mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、トリフェニルアミンを9.028g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)92%で得た。融点125-126℃。

[実施例B-50]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(2-ビフェニリルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ブロモベンゼン7.536g(48ミリモル)、ジフェニルアミン6.769g(40ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド4.613g(48ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.009g(0.04ミリモル)およびキシレン5mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-10で得られた2-ビ

フェニルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.074g(0.12ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、125℃で4時間攪拌した。反応終了後、この反応液にキシレン45ml、飽和食塩水50mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、トリフェニルアミンを8.537g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)87%で得た。融点125-126℃。

[実施例B-51]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレートの取り扱いを空气中で行った場合)

100mlの4ツロフラスコに、攪拌装置、温度計および還流器を取り付け、ブロモベンゼン7.536g(48ミリモル)、ジフェニルアミン6.769g(40ミリモル)、ソディウム-tert-ブトキシド4.613g(48ミリモル)、パラジウム(II)アセテート0.009g(0.04ミリモル)およびキシレン5mlを量り取り、攪拌した。さらに、実施例B-11で得られたジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.071g(0.12ミリモル)を空气中で計量し、添加した。フラスコ内をアルゴン置換し、125℃で4時間攪拌した。反応終了後、この反応液にキシレン45ml、飽和食塩水50mlを添加し、分液した。有機層をカラムクロマトグラフィーにより精製し、トリフェニルアミンを8.341g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)85%で得た。融点125-126℃。

[比較例1]

n-ヘプチルブロマイドとフェニルボロニックアシッドから1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例B-18のジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.240g(0.5ミリモル)をジ-tert-ブチルメチルホスフィン0.080g(0.5ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例B-18と同様に行った。1-フェニルヘプタンを0.749g、収率(モル%、n-ヘプチルブロマイド基準)85%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0190] マススペクトル(EI法) M/Z 176(M⁺)

[比較例2]

n-ヘプチルブロマイドとフェニルボロニックアシッドから1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例B-18のジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.240g (0.5ミリモル)をジ-tert-ブチルメチルホスフィン0.080g (0.5ミリモル)に代えた以外、実施例B-18と同様に行った。空気中でジ-tert-ブチルメチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。1-フェニルヘプタンはほとんど生成しなかった。

[比較例3]

2-クロロピリジンとオルトトリルボロニックアシッドから2-オルトトリルピリジンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-5のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.026g (0.05ミリモル)、または実施例B-21のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.029g (0.05ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.010g (0.05ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-5または実施例B-21と同様に行った。2-オルトトリルピリジンを0.694g、収率(モル%、2-クロロピリジン基準)82%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行った。

[0191] マススペクトル(EI法) M/Z 169(M⁺)

[比較例4]

2-クロロピリジンとオルトトリルボロニックアシッドから2-オルトトリルピリジンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-5のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.026g (0.05ミリモル)、または実施例B-21のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.029g (0.05ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.010g (0.05ミリモル)に代えた以外、実施例A-5または実施例B-21と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。2-オルトトリルピリジンはほとんど生成しなかった。

[比較例5]

n-ヘプチルブロマイドとフェニルマグネシウムクロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例B-22のジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.096g (0.2ミリモル)をジ-tert-ブチルメチルホスフィン0.032g (0.2ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例B-22と同様に行った。1-フェニルヘプタンを2.992g、収率(モル%、n-ヘプチルブロマイド基準)85%で得た。生成物の確認はマススペクトルにて行い、実施例B-22に一致した。

[比較例6]

n-ヘプチルブロマイドとフェニルマグネシウムクロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例B-22のジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.096g (0.2ミリモル)をジ-tert-ブチルメチルホスフィン0.032g (0.2ミリモル)に代えた以外、実施例B-22と同様に行った。空気中でジ-tert-ブチルメチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。1-フェニルヘプタンはほとんど生成しなかった。

[比較例7]

4-ブロモトルエンとフェニルマグネシウムクロライドから4-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-6のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.084g (0.16ミリモル)、または実施例B-23のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.093g (0.16ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.032g (0.16ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-6または実施例B-23と同様に行った。4-メチルビフェニルを1.184g、収率(モル%、4-ブロモトルエン基準)88%で得た。生成物をマススペクトルで確認したところ、実施例A-6または実施例B-23に一致した。

[比較例8]

4-ブロモトルエンとフェニルマグネシウムクロライドから4-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-6のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.084g(0.16ミリモル)、または実施例B-23のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.093g(0.16ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.032g(0.16ミリモル)に代えた以外、実施例A-6または実施例B-23と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。4-メチルビフェニルはほとんど生成しなかった。

[比較例9]

ブロモベンゼンと4-ビニルフェニルマグネシウムクロライドから4-ビニルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-7のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.314g(0.6ミリモル)、または実施例B-24のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.347g(0.6ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.121g(0.6ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-7または実施例B-24と同様に行った。4-ビニルビフェニルを4.434g、収率(モル%、ブロモベンゼン基準)82%で得た。生成物をマススペクトルで確認したところ、実施例A-7または実施例B-24に一致した。

[比較例10]

ブロモベンゼンと4-ビニルフェニルマグネシウムクロライドから4-ビニルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-7のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.314g(0.6ミリモル)、または実施例B-24のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.347g(0.6ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.121g(0.6ミリモル)に代えた以外、実施例A-7または実施例B-24と同様に行った。空気中でトリ-tert-

ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。4-ビニルビフェニルはほとんど生成しなかった。

[比較例11]

n-ヘプチルクロライドとフェニルマグネシウムクロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(トリシクロヘキシルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-8のトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート0.072g(0.12ミリモル)、または実施例B-25のトリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.079g(0.12ミリモル)をトリシクロヘキシルホスフィン0.034g(0.12ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-8または実施例B-25と同様に行った。1-フェニルヘプタンを0.434g、収率(モル%、n-ヘプチルクロライド基準)82%で得た。生成物をマススペクトルで確認したところ、実施例A-8または実施例B-25に一致した。

[比較例12]

n-ヘプチルクロライドとフェニルマグネシウムクロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(トリシクロヘキシルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-8のトリシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート0.072g(0.12ミリモル)、または実施例B-25のトリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.079g(0.12ミリモル)をトリシクロヘキシルホスフィン0.034g(0.12ミリモル)に代えた以外、実施例A-8または実施例B-25と同様に行った。空気中でトリシクロヘキシルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。1-フェニルヘプタンはほとんど生成しなかった。

[比較例13]

4-クロロベンゾニトリルとフェニルジンククロライドから4-シアノビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-9のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.105g(0.2ミリモル)、または実施例B-26のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレ

ート0.116g(0.2ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.040g(0.2ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-9または実施例B-26と同様に行った。4-シアノビフェニルを0.672g、収率(モル%、4-クロロベンゾニトリル基準)75%で得た。生成物をマススペクトルで確認したところ、実施例A-9または実施例B-26に一致した。

[比較例14]

4-クロロベンゾニトリルとフェニルジシクロライドから4-シアノビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-9のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.105g(0.2ミリモル)、または実施例B-26のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.116g(0.2ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.040g(0.2ミリモル)に代えた以外、実施例A-9または実施例B-26と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。4-シアノビフェニルはほとんど生成しなかった。

[比較例15]

クロロベンゼンとn-ヘプチルジシクロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-10のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.105g(0.2ミリモル)、または実施例B-27のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.116g(0.2ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.040g(0.2ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-10または実施例B-27と同様に行った。1-フェニルヘプタンを0.688g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)78%で得た。生成物をマススペクトルで確認したところ、実施例A-10または実施例B-27に一致した。

[比較例16]

クロロベンゼンとn-ヘプチルジシクロライドから1-フェニルヘプタンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-10のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.105g(0.2

ミリモル)、または実施例B-27のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.116g(0.2ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.040g(0.2ミリモル)に代えた以外、実施例A-10または実施例B-27と同様に行った。空气中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。1-フェニルヘプタンはほとんど生成しなかった。

[比較例17]

n-ヘプチルブロマイドとトリメトキシフェニルシランから1-フェニルヘプタンの合成
(ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例B-28のジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.096g(0.2ミリモル)をジ-tert-ブチルメチルホスフィン0.032g(0.2ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例B-28と同様に行った。1-フェニルヘプタンを0.300g、収率(モル%、n-ヘプチルブロマイド基準)85%で得た。生成物をマススペクトルで確認したところ、実施例B-28に一致した。

[比較例18]

n-ヘプチルブロマイドとトリメトキシフェニルシランから1-フェニルヘプタンの合成
(ジ-tert-ブチルメチルホスフィンの取り扱いを空气中で行った場合)

実施例B-28のジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.096g(0.2ミリモル)をジ-tert-ブチルメチルホスフィン0.032g(0.2ミリモル)に代えた以外、実施例B-28と同様に行った。空气中でジ-tert-ブチルメチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。1-フェニルヘプタンはほとんど生成しなかった。

[比較例19]

2-クロロトルエンとトリ-n-ブチルフェニル錫から2-メチルビフェニルの合成
(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-11のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.418g(0.8ミリモル)、または実施例B-29のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.463g(0.8ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.162g(0.8ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例

A-11または実施例B-29と同様に行った。2-メチルビフェニルを0.513g、収率(モル%、2-クロトルエン基準)76%で得た。生成物をマススペクトルで確認したところ、実施例A-11または実施例B-29に一致した。

[比較例20]

2-クロトルエンとトリ-n-ブチルフェニル錫から2-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-11のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.418g(0.8ミリモル)、または実施例B-29のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.463g(0.8ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.162g(0.8ミリモル)に代えた以外、実施例A-11または実施例B-29と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。2-メチルビフェニルはほとんど生成しなかった。

[比較例21]

2-ブロモトルエンとトリ-n-ブチルフェニル錫から2-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-12のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.418g(0.8ミリモル)、または実施例B-30のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.463g(0.8ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.162g(0.8ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-12または実施例B-30と同様に行った。2-メチルビフェニルを0.472g、収率(モル%、2-ブロモトルエン基準)70%で得た。生成物をマススペクトルで確認したところ、実施例A-12または実施例B-30に一致した。

[比較例22]

2-ブロモトルエンとトリ-n-ブチルフェニル錫から2-メチルビフェニルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-12のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.418g(0.8ミリモル)、または実施例B-30のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.463g(0.8ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.162g(0.8ミリモル)

に代えた以外、実施例A-12または実施例B-30と同様に行った。空气中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。2-メチルビフェニルはほとんど生成しなかった。

[比較例23]

4-ジメチルアミノブロモベンゼンとメチルメタクリレートから(E)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-13のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.026g(0.05ミリモル)、または実施例B-31のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.029g(0.05ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.010g(0.05ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-13または実施例B-31と同様に行った。(E)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルを0.944g、収率(モル%、4-ジメチルアミノブロモベンゼン基準)86%で得た。生成物を¹Hおよび¹³C-NMRにて確認したところ、実施例A-13または実施例B-31に一致した。

[比較例24]

4-ジメチルアミノブロモベンゼンとメチルメタクリレートから(E)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空气中で行った場合)

実施例A-13のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.026g(0.05ミリモル)、または実施例B-31のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.029g(0.05ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.010g(0.05ミリモル)に代えた以外、実施例A-13または実施例B-31と同様に行った。空气中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。(E)-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルはほとんど生成しなかった。

[比較例25]

4'-クロロアセトフェノンとスチレンから(トランス)-4-アセチルスチルベン

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-14のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.078g(0.15ミリモル)、または実施例B-32のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.087g(0.15ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.030g(0.15ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-14または実施例B-32と同様に行った。(トランス)-4-アセチルスチルベンを0.828g、収率(モル%、4'-クロロアセトフェノン基準)75%で得た。生成物をマススペクトル、 ^1H および ^{13}C -NMRにて確認したところ、実施例A-14または実施例B-32に一致した。

[比較例26]

4'-クロロアセトフェノンとスチレンから(トランス)-4-アセチルスチルベンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-14のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.078g(0.15ミリモル)、または実施例B-32のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.087g(0.15ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.030g(0.15ミリモル)に代えた以外、実施例A-14または実施例B-32と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。(トランス)-4-アセチルスチルベンはほとんど生成しなかった。

[比較例27]

2-クロロ-メタ-キシレンとメチルメタクリレートから(E)-3-(2,6-ジメチルフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-15のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.078g(0.15ミリモル)、または実施例B-33のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.087g(0.15ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.030g(0.15ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-15または実施例B-33と同様に行った。(E)-3-(2,6-ジメチルフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルを0.776g、収率(モル%、2-クロロ-メタ-キシレン基準)76%で得た。生成物を ^1H および ^{13}C -NMRにて確認したところ、実施

例A-15または実施例B-33に一致した。

[比較例28]

2-クロロメタキシレンとメチルメタクリレートから(E)-3-(2,6-ジメチルフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-15のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.078g(0.15ミリモル)、または実施例B-33のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.087g(0.15ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.030g(0.15ミリモル)に代えた以外、実施例A-15または実施例B-33と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。(E)-3-(2,6-ジメチルフェニル)-2-メチルアクリリックアシッドメチルエステルはほとんど生成しなかった。

[比較例29]

ブロモベンゼンとフェニルアセチレンからジフェニルアセチレンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-16のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)、または実施例B-34のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.061g(0.3ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-16または実施例B-34と同様に行った。ジフェニルアセチレンを0.869g、収率(モル%、ブロモベンゼン基準)98%で得た。生成物をマススペクトルで確認したところ、実施例A-16または実施例B-34に一致した。

[比較例30]

ブロモベンゼンとフェニルアセチレンからジフェニルアセチレンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-16のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)、または実施例B-34のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.061g(0.3ミリモル)に代えた以外、実施例A-16または実施例B-34と同様に行った。空気中でトリ-ter

tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。ジフェニルアセチレンはほとんど生成しなかった。

[比較例31]

ブロモベンゼンとフェニルアセチレンからジフェニルアセチレンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-17のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)、または実施例B-35のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.061g(0.3ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-17または実施例B-35と同様に行った。ジフェニルアセチレンを0.833g、収率(モル%、ブロモベンゼン基準)94%で得た。生成物をマススペクトルにて確認したところ、実施例A-17または実施例B-35に一致した。

[比較例32]

ブロモベンゼンとフェニルアセチレンからジフェニルアセチレンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-17のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)、または実施例B-35のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.061g(0.3ミリモル)に代えた以外、実施例A-17または実施例B-35と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。ジフェニルアセチレンはほとんど生成しなかった。

[比較例33]

4-ブロモベンズアルデヒドとトリメチルシリルアセチレンから4-[(トリメチルシリル)エチニル]ベンズアルデヒドの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-18のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)、または実施例B-36のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.061g(0.3ミリモル)

に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-18または実施例B-36と同様に行った。4-[(トリメチルシリル)エチニル]ベンズアルデヒドを0.894g、収率(モル%、4-ブロモベンズアルデヒド基準)88%で得た。生成物を ^1H および ^{13}C -NMRにて確認したところ、実施例A-18または実施例B-36に一致した。

[比較例34]

4-ブロモベンズアルデヒドとトリメチルシリルアセチレンから4-[(トリメチルシリル)エチニル]ベンズアルデヒドの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-18のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)、または実施例B-36のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.061g(0.3ミリモル)に代えた以外、実施例A-18または実施例B-36と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。4-[(トリメチルシリル)エチニル]ベンズアルデヒドはほとんど生成しなかった。

[比較例35]

4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリンと2-メチル-3-ブチン-2-オールから4-(N, N-ジメチルアミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-19のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)、または実施例B-37のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.061g(0.3ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-19または実施例B-37と同様に行った。4-(N, N-ジメチルアミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールを0.874g、収率(モル%、4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン基準)86%で得た。生成物をマススペクトル、 ^1H および ^{13}C -NMRにて確認したところ、実施例A-19または実施例B-37に一致した。

[比較例36]

4-ブロモ-N, N-ジメチルアニリンと2-メチル-3-ブチン-2-オールから4-(N, N-ジメチルアミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-19のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)、または実施例B-37のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.061g(0.3ミリモル)に代えた以外、実施例A-19または実施例B-37と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。4-(N, N-ジメチルアミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールはほとんど生成しなかった。

[比較例37]

1-ブロモ-4-フルオロベンゼンと2-メチル-3-ブチン-2-オールから(4-フルオロフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-20のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)、または実施例B-38のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.061g(0.3ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-20または実施例B-38と同様に行った。(4-フルオロフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールを0.860g、収率(モル%、1-ブロモ-4-フルオロベンゼン基準)97%で得た。生成物を¹Hおよび¹³C-NMRにて確認したところ、実施例A-20または実施例B-38に一致した。

[比較例38]

1-ブロモ-4-フルオロベンゼンと2-メチル-3-ブチン-2-オールから(4-フルオロフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-20のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.157g(0.3ミリモル)、または実施例B-38のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.174g(0.3ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.061g(0.3ミリモル)

に代えた以外、実施例A-20または実施例B-38と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。(4-フルオロフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オールはほとんど生成しなかった。

[比較例39]

クロロベンゼンとプロピオフェノンから1, 2-ジフェニル-1-プロパノンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-21のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.052g(0.1ミリモル)、または実施例B-39のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラートリルボレート0.058g(0.1ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.020g(0.1ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-21または実施例B-39と同様に行った。1, 2-ジフェニル-1-プロパノンを0.789g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)75%で得た。生成物をマススペクトル、¹Hおよび¹³C-NMRにて確認したところ、実施例A-21または実施例B-39に一致した。

[比較例40]

クロロベンゼンとプロピオフェノンから1, 2-ジフェニル-1-プロパノンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-21のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.052g(0.1ミリモル)、または実施例B-39のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラートリルボレート0.058g(0.1ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.020g(0.1ミリモル)に代えた以外、実施例A-21または実施例B-39と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。1, 2-ジフェニル-1-プロパノンはほとんど生成しなかった。

[比較例41]

ブロモベンゼンとプロピオフェノンから1, 2-ジフェニル-1-プロパノンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-22のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.026g(0.05ミリモル)、または実施例B-40のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラートリルボレート0.029g(0.05ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.010g(0.05ミリモ

ル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-22または実施例B-40と同様に行った。1, 2-ジフェニル-1-プロパノンを1. 998g、収率(モル%、ブロモベンゼン基準)95%で得た。生成物をマススペクトル、¹Hおよび¹³C-NMRにて確認したところ、実施例A-22または実施例B-40に一致した。

[比較例42]

ブロモベンゼンとプロピオフェノンから1, 2-ジフェニル-1-プロパノンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-22のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0. 026g(0. 05ミリモル)、または実施例B-40のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレート0. 029g(0. 05ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0. 010g(0. 05ミリモル)に代えた以外、実施例A-22または実施例B-40と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。1, 2-ジフェニル-1-プロパノンはほとんど生成しなかった。

[比較例43]

クロロベンゼンとジ-tert-ブチルマロネートからジ-tert-ブチルフェニルマロネートの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-23のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0. 031g(0. 06ミリモル)、または実施例B-41のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラートリルボレート0. 035g(0. 06ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0. 012g(0. 06ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-23または実施例B-41と同様に行った。ジ-tert-ブチルフェニルマロネートを0. 746g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)85%で得た。生成物を¹Hおよび¹³C-NMRにて確認したところ、実施例A-23または実施例B-41に一致した。

[比較例44]

クロロベンゼンとジ-tert-ブチルマロネートからジ-tert-ブチル

フェニルマロネートの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-23のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.031g(0.06ミリモル)、または実施例B-41のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.035g(0.06ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.012g(0.06ミリモル)に代えた以外、実施例A-23または実施例B-41と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。ジ-tert-ブチルフェニルマロネートはほとんど生成しなかった。

[比較例45]

クロロベンゼンとエチルシアノアセテートからエチル-2-フェニルシアノアセテートの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-24のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.105g(0.2ミリモル)、または実施例B-42のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.116g(0.2ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.040g(0.2ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-24または実施例B-42と同様に行った。エチル-2-フェニルシアノアセテートを0.354g、収率(モル%、クロロベンゼン基準)37%で得た。生成物をマスマスペクトル、¹Hおよび¹³C-NMRにて確認したところ、実施例A-24または実施例B-42に一致した。

[比較例46]

クロロベンゼンとエチルシアノアセテートからエチル-2-フェニルシアノアセテートの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-24のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.105g(0.2ミリモル)、または実施例B-42のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.116g(0.2ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.040g(0.2ミリモル)に代えた以外、実施例A-24または実施例B-42と同様に行った。空気中でトリ-ter

tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。エチル-2-フェニルシアノアセテートはほとんど生成しなかった。

[比較例47]

クロロベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-25のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.021g(0.04ミリモル)、または実施例B-43のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.023g(0.04ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.008g(0.04ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-25または実施例B-43と同様に行った。トリフェニルアミンを8.164g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)83%で得た。融点125-126℃。

[比較例48]

クロロベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-25のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.021g(0.04ミリモル)、または実施例B-43のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.023g(0.04ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.008g(0.04ミリモル)に代えた以外、実施例A-25または実施例B-43と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。トリフェニルアミンはほとんど生成しなかった。

[比較例49]

2-クロロトルエンとソディウム-tert-ブトキシドからtert-ブチル-2-メチルフェニルエーテルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-26のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.784g(1.5ミリモル)、または実施例B-44のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレート0.868g(1.5ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.303g(1.5ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例

A-26または実施例B-44と同様に行った。tert-ブチル-2-メチルフェニルエーテルを7.712g、収率(モル%、2-クロロトルエン基準)94%で得た。沸点75°C/9Torr。

[比較例50]

2-クロロトルエンとソディウム-tert-ブトキシドからtert-ブチル-2-メチルフェニルエーテルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-26のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.784g(1.5ミリモル)、または実施例B-44のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート0.868g(1.5ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.303g(1.5ミリモル)に代えた以外、実施例A-26または実施例B-44と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。tert-ブチル-2-メチルフェニルエーテルはほとんど生成しなかった。

[比較例51]

2-クロロトルエンと2-メトキシ-4-メチルフェノールから2-メトキシ-4, 2'-ジメチルフェニルエーテルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例A-27のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート1.045g(2ミリモル)、または実施例B-45のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラトリルボレート1.157g(2ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.405g(2ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例A-27または実施例B-45と同様に行った。2-メトキシ-4, 2'-ジメチルフェニルエーテルを6.958g、収率(モル%、2-クロロトルエン基準)76%で得た。生成物をマスペクトル、¹Hおよび¹³C-NMRにて確認したところ、実施例A-27または実施例B-45に一致した。

[比較例52]

2-クロロトルエンと2-メトキシ-4-メチルフェノールから2-メトキシ-4, 2'-ジメチルフェニルエーテルの合成

(トリ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例A-27のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート1.045g(2ミリモル)、または実施例B-45のトリ-tert-ブチルホスホニウムテトラ-パラ-トリルボレート1.157g(2ミリモル)をトリ-tert-ブチルホスフィン0.405g(2ミリモル)に代えた以外、実施例A-27または実施例B-45と同様に行った。空気中でトリ-tert-ブチルホスフィンを取り扱う間に白煙が上がった。2-メトキシ-4, 2'-ジメチルフェニルエーテルはほとんど生成しなかった。

[比較例53]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(n-ブチルジシクロヘキシルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例B-48のn-ブチルジシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート0.690g(1.20ミリモル)をn-ブチルジシクロヘキシルホスフィン0.305g(1.20ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例B-48と同様に行った。トリフェニルアミンを8.343g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)85%で得た。融点125-126°C。

[比較例54]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(n-ブチルジシクロヘキシルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例B-48のn-ブチルジシクロヘキシルホスホニウムテトラフェニルボレート0.690g(1.20ミリモル)をn-ブチルジシクロヘキシルホスフィン0.305g(1.20ミリモル)に代えた以外、実施例B-48と同様に行った。トリフェニルアミンを2.943g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)30%で得た。融点125-126°C。n-ブチルジシクロヘキシルホスフィンの取り扱いを空気中で行うとトリフェニルアミンの収率は低下した。

[比較例55]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(ジ-tert-ブチルフェニルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例B-49のジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート0.065g(0.12ミリモル)をジ-tert-ブチルフェニルホスフィン0.027g(0.12ミリモル)に

代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例B-49と同様に行った。トリフェニルアミンを9.020g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)92%で得た。融点125-126°C。

[比較例56]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(ジ-tert-ブチルフェニルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例B-49のジ-tert-ブチルフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート0.065g(0.12ミリモル)をジ-tert-ブチルフェニルホスフィン0.027g(0.12ミリモル)に代えた以外、実施例B-49と同様に行った。トリフェニルアミンを6.869g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)70%で得た。融点125-126°C。ジ-tert-ブチルフェニルホスフィンの取り扱いを空気中で行うとトリフェニルアミンの収率は低下した。

[比較例57]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(2-ビフェニリルジ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例B-50の2-ビフェニリルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.074g(0.12ミリモル)を2-ビフェニリルジ-tert-ブチルホスフィン0.036g(0.12ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例B-50と同様に行った。トリフェニルアミンを8.535g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)87%で得た。融点125-126°C。

[比較例58]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(2-ビフェニリルジ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例B-50の2-ビフェニリルジ-tert-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.074g(0.12ミリモル)を2-ビフェニリルジ-tert-ブチルホスフィン0.036g(0.12ミリモル)に代えた以外、実施例B-50と同様に行った。トリフェニルアミンを6.378g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)65%で得た。融点125-126°C。2-ビフェニリルジ-tert-ブチルホスフィンの取り扱いを空気中で行うとトリフェニルアミンの収率は低下した。

[比較例59]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィンの取り扱いをアルゴン中で行った場合)

実施例B-51のジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.071g(0.12ミリモル)をジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィン0.033g(0.12ミリモル)に代え、取り扱いを厳重にアルゴン置換したグローブボックスで行った以外、実施例B-51と同様に行った。トリフェニルアミンを8.340g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)85%で得た。融点125-126℃。

[比較例60]

ブロモベンゼンとジフェニルアミンからトリフェニルアミンの合成

(ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィンの取り扱いを空気中で行った場合)

実施例B-51のジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスホニウムテトラフェニルボレート0.071g(0.12ミリモル)をジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィン0.033g(0.12ミリモル)に代えた以外、実施例B-51と同様に行った。トリフェニルアミンを6.380g、収率(モル%、ジフェニルアミン基準)65%で得た。融点125-126℃。ジ-tert-ブチル-1-ナフチルホスフィンの取り扱いを空気中で行うとトリフェニルアミンの収率は低下した。

<トリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートに関する実施例Aについての考察>

実施例A-1-A-4の結果からトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートを、従来の製造方法よりも安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造することができることが確認された。

[0192] また、比較例3, 4, 7-16, 19-52の結果からトリアルキルホスフィン是不活性ガス中で取り扱えば遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できるが、空気中では直ちに酸化され遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できないことが確認された。一方、実施例A-5-A-27の結果から明らかなようにトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートは空気中で取り扱っても遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できることが確認された。

＜新規なホスホニウムボレート化合物に関する実施例Bについての考察＞

実施例B1～B17、及び、実施例B46～B47の結果から新規なホスホニウムボレート化合物を安全に、簡便な反応操作により、かつ高い収率で製造することができることが確認された。

- [0193] また、比較例1～60の結果からアルキル基を有するホスフィン是不活性ガス中で取り扱えば遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できるが、空気中では直ちに酸化され遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できないことが確認された。一方、実施例B-18～B-45、B-48～B-51の結果から明らかなようにアルキル基を有するホスホニウムボレート化合物は空気中で取り扱っても遷移金属、その塩、その酸化物またはその錯体とともに使用できることが確認された。

請求の範囲

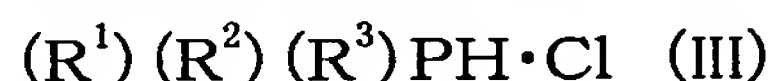
[1] 一般式(II)；



[式中、 R^1 は炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1～20の第1級アルキル基、炭素数3～20の第2級アルキル基、炭素数4～20の第3級アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基または炭素数3～20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表されるホスフィンと、HClとを反応させ、一般式(III)；

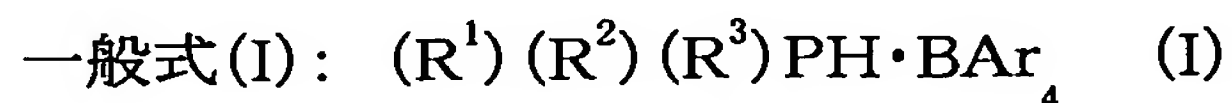


[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一である。]で表されるホスフィン塩酸塩とし、

次いで、このホスフィン塩酸塩を、一般式(IV)；



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Arは炭素数6～20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式(I)で表されるホスホニウムボレート化合物の製造方法；

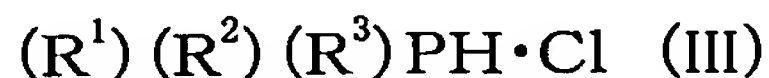


[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、Arは一般式(IV)と同一である。]

[2] 一般式(II)；



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はエチル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、各々同一である。]で表わされるトリアルキルホスフィンと、HClとを反応させ、一般式(III)；

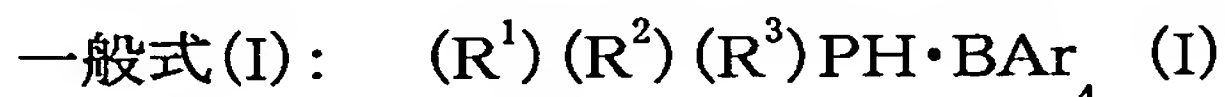


[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一般式(II)と同一である。]で表わされるトリアルキルホスフィン塩酸塩とし、

次いで、このトリアルキルホスフィン塩酸塩を、一般式(IV)；



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Arはフェニル基を示す。]で表わされるテトラフェニルボレート化合物と反応させることを特徴とする、請求項1に記載の一般式(I)で表わされるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法；



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、Arは一般式(IV)と同一である。]。

[3] 一般式(II)；



[式中、 R^1 は炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基または炭素数3〜20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数7〜20のアラルキル基、または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数6〜30のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基、炭素数2〜20のアルケニル基、炭素数2〜20のアルキニル基または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表されるホスフィンと

、HClとを反応させ、一般式(III)；

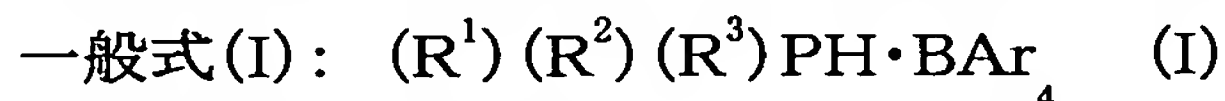


[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一である。]で表されるホスフィン塩酸塩とし、

次いで、このホスフィン塩酸塩を、一般式(IV)；



[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Arは炭素数6〜20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、請求項1に記載の一般式(I)で表される新規なホスホニウムボレート化合物の製造方法；



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、Arは一般式(IV)と同一である。ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、

R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはない。]

[4] 一般式(II)；



[式中、 R^1 は炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基または炭素数3〜20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数7〜20のアラルキル基、または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数6〜30のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基、炭素数2〜20のアルケニル基、炭素数2〜20のアルキニル基または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し

、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表されるホスフィンと、 H_2SO_4 とを反応させ、一般式(V)；

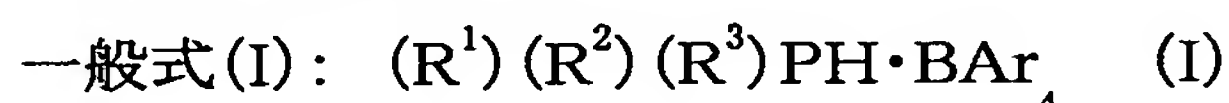


[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、 n は0または1の整数を示す。]で表されるホスフィン硫酸塩とし、

次いで、このホスフィン硫酸塩を、一般式(IV)；

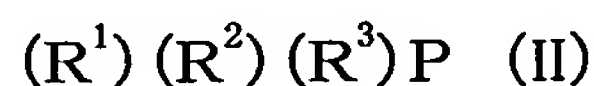


[式中、 M はリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、 Ar は炭素数6〜20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、一般式(I)で表されるホスホニウムボレート化合物の製造方法；



[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、 Ar は一般式(IV)と同一である。]。

[5] 一般式(II)；



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はエチル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基あるいはシクロヘキシル基を示し、各々同一である。]で表わされるトリアルキルホスフィンと、 H_2SO_4 とを反応させ、一般式(V)；



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は一般式(II)と同一であり、 n は0または1の整数を示す。]で表わされるトリアルキルホスフィン硫酸塩とし、

次いで、このトリアルキルホスフィン硫酸塩を、一般式(IV)；



[式中、 M はリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、 Ar はフェニル基を示す。]で表わされるテトラフェニルボレート化合物と反応させることを特徴とする、請求項4に記載の一般式(I)で表わされるトリアルキルホスホニウムテトラフェニルボレートの製造方法；

一般式(I): $(R^1)(R^2)(R^3)PH \cdot BAr_4$ (I)

[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、Arは一般式(IV)と同一である。]。

[6] 一般式(II);

$(R^1)(R^2)(R^3)P$ (II)

[式中、 R^1 は炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基または炭素数3〜20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数7〜20のアラルキル基、または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数6〜30のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基、炭素数2〜20のアルケニル基、炭素数2〜20のアルキニル基または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。]で表されるホスフィンと、 H_2SO_4 とを反応させ、一般式(V);

$[(R^1)(R^2)(R^3)PH]_{(2-n)} \cdot HSO_4^n$ (V)

[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、nは0または1の整数を示す。]で表されるホスフィン硫酸塩とし、

次いで、このホスフィン硫酸塩を、一般式(IV);

$M \cdot BAr_4$ (IV)

[式中、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、あるいはマグネシウムハライド、カルシウムハライドを示し、Arは炭素数6〜20のアリール基を示す。]で表されるテトラアリールボレート化合物と反応させることを特徴とする、請求項4に記載の一般式(I)で表される新規なホスホニウムボレート化合物の製造方法;

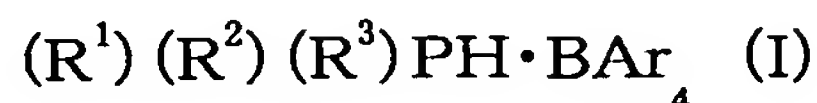
一般式(I): $(R^1)(R^2)(R^3)PH \cdot BAr_4$ (I)

[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、一般式(II)と同一であり、Arは一般式(IV)と同一である。ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基である

ことはなく、

R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはない。]

[7] 一般式(I)；



[式中、 R^1 は炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基または炭素数3〜20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数7〜20のアラルキル基、または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1〜20の第1級アルキル基、炭素数3〜20の第2級アルキル基、炭素数4〜20の第3級アルキル基、炭素数3〜20のシクロアルキル基、炭素数6〜30のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基、炭素数2〜20のアルケニル基、炭素数2〜20のアルキニル基または炭素数3〜20のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Arは炭素数6〜20のアリール基を示す。

ただし R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にtert-ブチル基、かつArがフェニル基であることはなく、

R^1 、 R^2 および R^3 がすべて同時にシクロヘキシル基、かつArがフェニル基であることはない。]

で表される新規なホスホニウムボレート化合物。

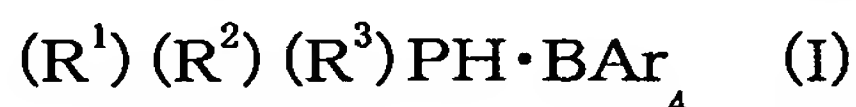
[8] ジーtert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを特徴とする請求項7に記載のホスホニウムボレート化合物。

[9] トリtert-ブチルホスホニウムテトラパラトリルボレートであることを特徴とする請求項7に記載のホスホニウムボレート化合物。

[10] トリシクロヘキシルホスホニウムテトラパラトリルボレートであることを特徴とする請求項7に記載のホスホニウムボレート化合物。

[11] トリイソプロピルホスホニウムテトラフェニルボレートであることを特徴とする請求項7に記載のホスホニウムボレート化合物。

[12] ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体が触媒効果を発揮する炭素-炭素結合形成反応、炭素-窒素結合形成反応および炭素-酸素結合形成反応において、ホスフィン化合物を配位子とする遷移金属錯体を使用する代わりに、一般式(I)；



[式中、 R^1 は炭素数1-20の第1級アルキル基、炭素数3-20の第2級アルキル基、炭素数4-20の第3級アルキル基または炭素数3-20のシクロアルキル基のいずれかを示し、

R^2 は水素原子、炭素数1-20の第1級アルキル基、炭素数3-20の第2級アルキル基、炭素数4-20の第3級アルキル基、炭素数3-20のシクロアルキル基、炭素数7-20のアラルキル基、または炭素数3-20のアリル基のいずれかを示し、

R^3 は水素原子、炭素数1-20の第1級アルキル基、炭素数3-20の第2級アルキル基、炭素数4-20の第3級アルキル基、炭素数3-20のシクロアルキル基、炭素数6-30のアリール基、炭素数7-20のアラルキル基、炭素数2-20のアルケニル基、炭素数2-20のアルキニル基または炭素数3-20のアリル基のいずれかを示し、

R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよく、

Arは炭素数6-20のアリール基を示す。]で表されるホスホニウムボレート化合物を、遷移金属、遷移金属の塩、遷移金属の酸化物または遷移金属の錯体とともに使用することを特徴とするホスホニウムボレート化合物の使用方法。

[13] 前記遷移金属が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムまたは白金であることを特徴とする請求項12に記載のホスホニウムボレート化合物の使用方法。

[14] 前記遷移金属の塩が、請求項13に記載の遷移金属の弗化物、塩化物、臭化物、沃化物、硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、炭酸塩、硼酸塩、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、アセチルアセトン塩、ヒドリド塩、硫化物またはシアン化物であることを特徴とする請求項12に記載のホスホニウムボレート化合

物の使用方法。

- [15] 前記遷移金属の酸化物が、請求項13に記載の遷移金属の酸化物であることを特徴とする請求項12に記載のホスホニウムボレート化合物の使用方法。
- [16] 前記遷移金属の錯体が、請求項13に記載の遷移金属のベンゾニトリル錯体、アセトニトリル錯体、トリフェニルホスフィン錯体、エチレン錯体、アリル錯体、ブタジエン錯体、シクロペンタジエン錯体、シクロオクタジエン錯体、シクロオクタテトラエン錯体、カルボニル錯体、ジベンジリデンアセトン錯体、アミン錯体、エチレンジアミン錯体、ピリジン錯体またはジシロキサン錯体であることを特徴とする請求項12に記載のホスホニウムボレート化合物の使用方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F9/54, 5/02, C07B37/02, B01J31/24//C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F9/54, 5/02, 15/00, C07B37/02, B01J31/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	GILL, D.F. et al., Transition metal-carbon bonds. XXXIII. Internal metalations of secondary and tertiary carbon atoms by platinum (II) and palladium (II), Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry, (1973), No.3, pages 270 to 278, table 1	7 1-6, 8-16
X A	JP 62-149721 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 July, 1987 (03.07.87), Claims (Family: none)	7, 11 1-6, 8-10, 12-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 February, 2005 (03.02.05)

Date of mailing of the international search report
22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017628

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CAPPELLANI, E. Paul et al., Effect of the Ligand and Metal on the pK_a Values of the Dihydrogen Ligand in the Series of Complexes $[M(H_2)H(L)_2]^+$, $M=Fe, Ru, Os$, Containing Isosteric Ditertiaryphosphine Ligands, L, Journal of the American Chemical Society, 1994, Vol.116, No.8, pages 3375 to 3388	1-16
A	GUSEV, Dmitry G. et al., Synthesis, Structural Diversity, Dynamics, and Acidity of the $M(II)$ and $M(IV)$ Complexes $[MH_3(PR_3)_4]^+$ ($M=Fe, Ru, Os$; $R=Me, Et$), Journal of the American Chemical Society, 1997, Vol.119, No.16, pages 3716 to 3731	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F9/54, 5/02, C07B37/02, B01J31/24 // C07F15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F9/54, 5/02, 15/00, C07B37/02, B01J31/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	GILL, D. F. et al., Transition metal-carbon bonds. XXXIII. Internal metalations of secondary and tertiary carbon atoms by platinum(II) and palladium(II), Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry, (1973), No.3, p.270-278 TABLE 1	7 1-6, 8-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.02.2005

国際調査報告の発送日

22.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 62-149721 A (日立化成工業株式会社) 1987.07.03 (ファミリーなし) 特許請求の範囲	7, 11 1-6, 8-10 , 12-16
A	CAPPELLANI, E. Paul et al., Effect of the Ligand and Metal on the pK_a Values of the Dihydrogen Ligand in the Series of Complexes $[M(H_2)H(L)_2]^+$, M = Fe, Ru, Os, Containing Isosteric Ditertiaryphosphine Ligands, L, Journal of the American Chemical Society, 1994, Vol.116 No.8, p.3375-3388	1-16
A	GUSEV, Dmitry G. et al., Synthesis, Structural Diversity, Dynamics, and Acidity of the M(II) and M(IV) Complexes $[MH_2(PR_3)_4]^+$ (M = Fe, Ru, Os; R = Me, Et), Journal of the American Chemical Society, 1997, Vol.119 No.16, p.3716-3731	1-16

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.